

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-082506

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 10-254244 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1998 (72)Inventor : IMAI AKIRA
SATO KATSUHIRO
HIROSE HIDEKAZU
ONO YOSHIYUKI

(54) PHOTOSEMICONDUCTOR ELECTRODEPHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND PHOTOELECTRIC CONVERSION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosemiconductor electrode with excellent photoelectric conversion efficiency, stability and durability.
SOLUTION: A photosemiconductor electrode includes a chemical adsorbing membrane consisting of at least one type of compound represented by either formula (I): $(Y1)_mR1(COY2)_n$ formula (II): $(Y1)_mR1(NCO)_n$ or formula (III): $(T1)_mR1(Y3)_n$ reacting with a base material and a pigment membrane consisting of at least one type of pigment compound reacting with the chemical adsorbing membrane to form a covalent bond in sequence on the base material of a semiconductor where Y1 is a halogen atom-OR2 or -OCOR2 Y2 is a halogen atom-OH or -OCOR2 Y2 is a halogen atom-OH or -OR2 Y3 is -OH-NH2 or NHR2 Y4 is a halogen atom R1 is a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon or heterocyclic group R2 is an aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon or heterocyclic group with the number of carbons being 1 to 20 and m and n are integers between 1 and 3 inclusive respectively.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A chemical adsorption film by at least one sort of a compound expressed with either following formula (I) and (II) reacted to this substrate and (III) on a substrate of a semiconductor. An optical semiconductor electrode which has a coloring matter film by at least one sort of a pigment compound which reacts to this chemical adsorption film and can form a covalent bond in this order and is characterized by things. (Y¹)_mR¹(COY²)_n (Y¹) (I) _mR¹(NCO)_n (Y¹) (II) _mR¹(Y³)_n (III) however said formula (I) (II) and (III) Y¹ expresses halogen atom-OR²-OCOR²-OSO₂R²-COY⁴-COOR² or -(CO)₂O inside. Y² expresses a halogen atom-OH-OR²-OCOR²-OSO₂R² or (-O-)_{1/2}. Y³ expresses -OH-NH₂ or -NHR². Y⁴ expresses a halogen atom. R¹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of saturation or an unsaturation an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group. R² expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group. m and n express an integer of 1-3.

[Claim 2] The optical semiconductor electrode according to claim 1 whose compound expressed with either formula (I) (II) and (III) is a compound expressed with either following formula (IV) and (V).

Y⁴-R¹-COY⁵ Among (IV) however said formula (IV) Y⁴ and Y⁵ express a halogen atom as for these may be mutually the same and may differ. R¹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of saturation or an unsaturation an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group. Y⁴-R¹-NCO Y⁴ expresses a halogen atom among (V) however said formula (V). R¹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of saturation or an unsaturation an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group.

[Claim 3] The optical semiconductor electrode according to claim 1 or 2 by which a pigment compound is expressed with either following formula (VI) (VII) (VIII) (IX) (X) (XI) (XII) and (XIII).

Formula (VI) [Formula 1]

Said formula (VI) NakaR⁴R⁵ and R⁶ A hydrogen atom a halogen atom-NO₂-OH the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced is expressed and these may be mutually the same and may differ. R⁷ expresses the aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z¹ expresses a hydrogen atom-NH₂-NHR⁸-OH or -COOH. R⁸ expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. m expresses 1 2 3 or 4. n expresses 0 or 2.

Formula (VII) [Formula 2]

Said formula (VII) Naka $R^{11}R^{12}$ and R^{13} A hydrogen atom a halogen atom- NO_2 -
 OH the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may
 be replaced or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced is
 expressed and these may be mutually the same and may differ. R^{14} and R^{15}
 express a hydrogen atom the aliphatic hydrocarbon group of the carbon
 numbers 1-10 which may be replaced or the aromatic hydrocarbon group that
 may be replaced as for these may be mutually the same and may differ. R^{16}
 expresses the aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the
 carbon numbers 1-10. Z^2 expresses a hydrogen atom- $NH_2-NHR^{17}-OH$ or $-COOH$.
 R^{17} expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4
 which may be replaced. X^{1-} expresses a counter ion. m expresses 1 or 2.
 n expresses 0 or 2. However when all of $R^{14}R^{15}$ and R^{16} are bases other than
 a hydrogen atom Z^2 expresses $-NH_2-NHR^{16}-OH$ or $-COOH$ and n expresses 1 or 2.
 Formula (VIII) [Formula 3]

M^2 expresses the atom of Fe Ru or Os among said formula (VIII). X^2
 expresses a halogen atom- $OH-CN$ or $-SCN$. $R^{21} - R^{24}$ A hydrogen atom a halogen
 atom- NO_2 - Express $COOH-OH-NH_2-NHR^{25}$ the aliphatic hydrocarbon group of the
 carbon numbers 1-10 the aromatic hydrocarbon group that may be replaced or
 a heterocycle group and these It may be mutually the same and may differ and
 at least one of $R^{21} - R^{24}$ expresses one chosen from $-COOH-OH-NH_2-$
 NHR^{25} or a pyridyl group. R^{25} expresses the basis of the carbon numbers 1-
 4 which may be replaced aliphatic hydrocarbon or an aromatic hydrocarbon
 group.
 Formula (IX) [Formula 4]

M^3 expresses an atom of Fe Ru or Os among said formula (IX). X^3 expresses
 a halogen atom- $SO_4-ClO_4-OH-CN$ or $-SCN$. n expresses 0 or 2. $R^{31} - R^{36}$ A
 hydrogen atom a halogen atom- NO_2 - Express $COOH-OH-NH_2-NHR^{37}$ an aliphatic
 hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 an aromatic hydrocarbon
 group or a heterocycle group and these It may be mutually the same and may
 differ and at least one of $R^{31} - R^{36}$ expresses one chosen from $-COOH-$
 $OH-NH_2-NHR^{37}$ or a pyridyl group. R^{37} expresses an aliphatic hydrocarbon
 group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic
 hydrocarbon group.
 Formula (X)
 [Formula 5]

M⁴ expresses the atom of FeRu or Os among said formula (X). R⁴¹ - R⁵¹ A hydrogen atom a halogen atom-NO₂- Express COOH-OH-NH₂-NHR⁵² the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group and these It may be mutually the same and may differ and at least one of R⁴¹ - the R⁵¹ expresses one chosen from -COOH-OH-NH₂-NHR⁵² or a pyridyl group. R⁵² expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group.

Formula (XI) [Formula 6]

Said formula (XI) Naka and M⁵ express

H₂MgTiOVOMnFeConickelCuZnGaOHGaClInClor SnO. R⁶¹ - R⁶⁴ A hydrogen atom a halogen atom-NO₂- Express COOH-OH-NH₂-NHR⁶⁵ the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 the aromatic hydrocarbon group that may be replaced or a heterocycle group and these It may be mutually the same and may differ and at least one of R⁶¹ - the R⁶⁴ expresses one chosen from -COOH-OH-NH₂ or -NHR⁶⁵. R⁶⁵ expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group. k l m and n express 1 or 2.

Formula (XII) [Formula 7]

Said formula (XII) Naka and M⁶ express H₂MgZnnickelCoCuor Pd. R⁷¹ - R⁷⁸ express a hydrogen atom a halogen atom a hydroxy group an alkoxy group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group that may be replaced. A¹ - A⁴ express an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group which may be replaced and these at least one expresses a phenyl group replaced by -NH₂-NHR⁷⁹-OH or -COOH or a pyridyl group. R⁷⁹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group.

Formula (XIII) [Formula 8]

A⁵ expresses the aromatic hydrocarbon group replaced by -NH₂-NHR⁸¹-OH-COOH or a pyridyl group an aliphatic hydrocarbon group or a pyridyl group among said formula (XIII). R⁸¹ expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic

hydrocarbon group.

[Claim 4]The optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 3 whose semiconductor is titanium oxide.

[Claim 5]A photoelectric conversion device which has at least a connecting means which connects an electrode of a couple immersed into an electrolytic solutionand an electrode of this couple so that energization is possibleand is characterized by one side of an electrode of this couple being the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 4.

[Claim 6]In a photoelectric conversion method of making an electrode of a couple mutually connected so that energization was possible immersed into an electrolytic solutionand producing a photoelectric conversion reaction by irradiating at least one side of an electrode of this coupleA photoelectric conversion methodwherein an electrode which irradiates with said light is the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 4.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the optical semiconductor electrode which is efficiently availableand is excellent in photoelectric conversion efficiencystabilityenduranceetc.and can carry out sunlight by low costthe photoelectric conversion device using itand the photoelectric conversion method.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent yearsuse of sunlight attracts attention as an energy resource replaced with fossil fuelssuch as petroleum and coal. As a photoelectric conversion device which transforms light energy into electrical energy directlythe dry type solar cell in which p-n junction was formed on inorganic semiconductorssuch as silicon and gallium arsenideis known widelyand it is already put in practical use as a power supply of the object for remote placesor a portable electronic deviceetc. Howeversince the energy and cost which the manufacture takes are very high in the case of said dry type solar cellthere is a problem that it is difficult to use widely.

[0003]The wet solar cell whichon the other handused the photoelectrochemical reaction which occurs by the interface of a semiconductor and an electrolytic solution as another photoelectric

conversion device which transforms light energy into electrical energy is known. Semiconductors used in said wet solar cells such as titanium oxide and tin oxide as compared with the silicon used in said dry type solar cell gallium arsenide etc. it can manufacture at far low energy and cost and titanium oxide is especially expected as a future energy conversion material from excelling in both sides of a photoelectric transfer characteristic and stability. However it cannot be said that they can use only the ultraviolet radiation which is about 4% of sunlight but their conversion efficiency is high enough since stable optical semiconductor such as titanium oxide have the band gap as large as not less than 3 eV.

[0004] On the surface of this optical semiconductor as sensitizing dye Then organic coloring matters such as cyanine dye and a xanthene dye To make organometallic complexes such as a tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) complex adsorb and to carry out spectral sensitization is tried it is known that it is a method effective in improvement in conversion efficiency (T. Osa M. Fujihira Nature. and 264349 (1976).) Brian O'Regan Michael Gratzel Nature 353 736 (1991) JP1-220380 A etc.

[0005] However in order for the adsorbed coloring matter to tend to **** in the case of the method of making these pigment compounds adsorbing physically on the surface of an optical semiconductor there is a problem that the field of stability and endurance is insufficient. As a method of solving this problem it is gamma. - Via compounds such as aminopropyl triethoxysilane and cyanuric chloride The method to which a pigment compound is made to fix on the surface of an optical semiconductor is proposed (T. Osa M. Fujihira Nature. 264349 (1976) JP5-124964 A etc.). However when it is this method there is a problem that the quantity of a fixable pigment compound is not enough and a photoelectric transfer characteristic is not necessarily good etc. Organic coloring matters such as cyanine dye and a xanthene dye is not enough in respect of stability endurance etc. and on the other hand although organometallic complexes such as an organic ruthenium complex are excellent in field such as conversion efficiency and stability they have in them the problem of being expensive. Therefore the actual condition is that high conversion efficiency the optical semiconductor electrode cheap at high durability the photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method are not yet provided.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves many problems in said former and makes it a technical problem to attain the following purposes. That is an object of this invention is to provide the

optical semiconductor electrode photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of it being efficiently available and excelling in photoelectric conversion efficiency, stability, endurance, etc. and carrying out sunlight by low cost. [0007]

[Means for Solving the Problem] Said The means for solving a technical problem is as follows. Namely a chemical adsorption film by at least one sort of a compound expressed with either following formula (I) and (II) reacted to this substrate and (III) on a substrate of <1> semiconductor. It is an optical semiconductor electrode which has a coloring matter film by at least one sort of a pigment compound which reacts to this chemical adsorption film and can form a covalent bond in this order and is characterized by things.

(Y¹) $\text{R}^1(\text{COY}^2)_n \dots (Y^1)$ (I) $\text{R}^1(\text{NCO})_n \dots (Y^1)$ (II) $\text{R}^1(Y^3)_n \dots$ (III) however said formula (I) (II) and (III) Y¹ expresses a halogen atom-OR²-OCOR²-OSO₂R²-COY⁴-COOR² or -(CO)₂O inside. Y² expresses a halogen atom-OH-OR²-OCOR²-OSO₂R² or (-O-)_{1/2}. Y³ expresses -OH-NH₂ or -NHR². Y⁴ expresses a halogen atom. R¹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of saturation or an unsaturation, an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group. R² expresses an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group of the carbon numbers 1-20. m and n express an integer of 1-3.

[0008] A compound expressed with either <2> type (I) (II) and (III) is an optical semiconductor electrode given in the above <1> which is a compound expressed with either following formula (IV) and (V).

$\text{Y}^4\text{-R}^1\text{-COY}^5 \dots$ Among (IV) however said formula (IV) Y⁴ and Y⁵ express a halogen atom, as for these may be mutually the same and may differ. R¹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of saturation or an unsaturation, an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group.

$\text{Y}^4\text{-R}^1\text{-NCO} \dots$ Y⁴ expresses a halogen atom among (V) however said formula (V). R¹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of saturation or an unsaturation, an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group.

[0009] <3> pigment compounds are optical semiconductor electrodes given in the above <1> or <2> expressed with either following formula (VI) (VII) (VIII) (IX) (X) (XI) (XII) and (XIII).

[0010] Formula (VI) [Formula 9]

Said formula (VI) NakaR⁴R⁵ and R⁶ A hydrogen atom, a halogen atom-NO₂-OH, an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group that may be replaced is

expressed and these may be mutually the same and may differ. R^7 expresses an aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z^1 expresses a hydrogen atom- NH_2-NHR^8-OH or $-COOH$. R^8 expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. m expresses 1 or 2. n expresses 0 or 2.
Formula (VII) [Formula 10]

Said formula (VII) Naka $R^{11}R^{12}$ and R^{13} A hydrogen atom a halogen atom- NO_2-OH the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced is expressed and these may be mutually the same and may differ. R^{14} and R^{15} express a hydrogen atom the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced as for these may be mutually the same and may differ. R^{16} expresses the aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon number 1-10. Z^2 expresses a hydrogen atom- $NH_2-NHR^{17}-OH$ or $-COOH$. R^{17} expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. X^{1-} expresses a counter ion. m expresses 1 or 2. n expresses 0 or 2. However when all of $R^{14}R^{15}$ and R^{16} are bases other than a hydrogen atom Z^2 expresses $-NH_2-NHR^{16}-OH$ or $-COOH$ and n expresses 1 or 2.
Formula (VIII) [Formula 11]

M^2 expresses the atom of Fe Ru or Os among said formula (VIII). X^2 expresses a halogen atom- $OH-CN$ or $-SCN$. $R^{21} - R^{24}$ A hydrogen atom a halogen atom- NO_2- Express $COOH-OH-NH_2-NHR^{25}$ the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 the aromatic hydrocarbon group that may be replaced or a heterocycle group and these It may be mutually the same and may differ and at least one of $R^{21} - R^{24}$ expresses one chosen from $-COOH-OH-NH_2-NHR^{25}$ or a pyridyl group. R^{25} expresses the basis of the carbon numbers 1-4 which may be replaced aliphatic hydrocarbon or an aromatic hydrocarbon group.
Formula (IX) [Formula 12]

M^3 expresses an atom of Fe Ru or Os among said formula (IX). X^3 expresses a halogen atom- $SO_4-ClO_4-OH-CN$ or $-SCN$. n expresses 0 or 2. $R^{31} - R^{36}$ A hydrogen atom a halogen atom- NO_2- Express $COOH-OH-NH_2-NHR^{37}$ an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group and these It may be mutually the same and may

differ and at least one of R^{31} - the R^{36} expresses one chosen from $-COOH-$
 $OH-NH_2-NHR^{37}$ or a pyridyl group. R^{37} expresses an aliphatic hydrocarbon
 group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic
 hydrocarbon group.

Formula (X)

[Formula 13]

M^4 expresses an atom of FeRu or Os among said formula (X). R^{41} - R^{51} A
 hydrogen atom a halogen atom- NO_2 - Express $COOH-OH-NH_2-NHR^{52}$ an aliphatic
 hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 an aromatic hydrocarbon
 group or a heterocycle group and these It may be mutually the same and may
 differ and at least one of R^{41} - the R^{51} expresses one chosen from $-COOH-$
 $OH-NH_2-NHR^{52}$ or a pyridyl group. R^{52} expresses an aliphatic hydrocarbon
 group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic
 hydrocarbon group.

Formula (XI) [Formula 14]

Said formula (XI) Na and M^5 express

$H_2MgTiOVOMnFeCoNiCuZnGaOHGaClInClor SnO$. R^{61} - R^{64} A hydrogen atom a
 halogen atom- NO_2 - Express $COOH-OH-NH_2-NHR^{65}$ the aliphatic hydrocarbon
 group of the carbon numbers 1-10 the aromatic hydrocarbon group that may
 be replaced or a heterocycle group and these It may be mutually the same and
 may differ and at least one of R^{61} - the R^{64} expresses one chosen from -
 $COOH-OH-NH_2$ or $-NHR^{65}$. R^{65} expresses the aliphatic hydrocarbon group of the
 carbon number 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group.
 k and n express 1 or 2.

Formula (XII) [Formula 15]

Said formula (XII) Na and M^6 express $H_2MgZnNiCoCu$ or Pd. R^{71} - R^{78}
 express a hydrogen atom a halogen atom a hydroxy group the alkoxy group of
 the carbon numbers 1-4 which may be replaced the aliphatic hydrocarbon
 group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced or the aromatic
 hydrocarbon group that may be replaced. A^1 - A^4 express the aromatic
 hydrocarbon group or heterocycle group which may be replaced and these at
 least one expresses the phenyl group replaced by $-NH_2-NHR^{79}-OH$ or $-COOH$ or
 a pyridyl group. R^{79} expresses the aliphatic hydrocarbon group of the
 carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group.
 Formula (XIII) [Formula 16]

A⁵ expresses an aromatic hydrocarbon group replaced by -NH₂-NHR⁸¹-OH-COOH or a pyridyl group or an aliphatic hydrocarbon group or a pyridyl group among said formula (XIII). R⁸¹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group.

[0011] <4> semiconductors are optical semiconductor electrodes given in either of <3> from the above <1> which is titanium oxide.

[0012] It has at least a connecting means which connects an electrode of a couple immersed into <5> electrolytic solutions and an electrode of this couple so that energization is possible and one side of an electrode of this couple is a photoelectric conversion device characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <4>.

[0013] <6> In a photoelectric conversion method of making an electrode of a couple mutually connected so that energization was possible immersed into an electrolytic solution and producing a photoelectric conversion reaction by irradiating at least one side of an electrode of this couple. An electrode which irradiates with said light is the photoelectric conversion method characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <4>.

[0014]

[Embodiment of the Invention] (Optical semiconductor electrode) The chemical adsorption film by at least one sort of a compound expressed with either following formula (I) and (II) to which the optical semiconductor electrode of this invention reacts to this substrate on the substrate of a semiconductor and (III) It has a coloring matter film by at least one sort of the pigment compound which reacts to this chemical adsorption film and can form a covalent bond in this order.

[0015] - Substrate of a semiconductor - As said semiconductor for example Titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, strontium titanate, Silicon, gallium arsenide, indium phosphorus, cadmium sulfide, gallium nitride, cadmium selenide, gallium phosphorus, cadmium tellurium, copper oxide, silicon carbide, silicon nitride etc. are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together. Especially in this invention the reasons of a photoelectric transfer characteristic, chemical stability, manufacture ease etc. to titanium oxide is preferred also in these.

[0016] There is no restriction in particular about the shape of the substrate of said semiconductor structure and a size and it can choose

suitably according to the purpose. For example it may be a substrate which consists only of semiconductors and may be a substrate which forms the coating membrane of a semiconductor on an electrode with publicly known tabular [by the transparent electrode by ITO glass, sapphire glass etc., platinum, copper, black lead etc.] or mesh state electrode etc. In the case of the latter substrate this coating membrane may be provided the whole surface on said publicly known electrode and may be provided in part.

[0017]- Compound expressed with either formula (I) (II) and (III) - The compound of these is expressed with a following formula.

(Y¹)_mR¹(COY²)_n (Y¹) (I) _mR¹(NCO)_n (Y¹) (II) _mR¹(Y³)_n (III) however said formula (I) (II) and (III) Y¹ expresses halogen atom-OR²-OCOR²-OSO₂R²-COY⁴-COOR² or -(CO)₂O inside. Y² expresses a halogen atom-OH-OR²-OCOR²-OSO₂R² or (-O-)_{1/2}. Y³ expresses -OH-NH₂ or -NHR². Y⁴ expresses a halogen atom. R¹ expresses the aliphatic hydrocarbon group of saturation or an unsaturated aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group. R² expresses the aliphatic hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon group or heterocycle group of the carbon numbers 1-20. m and n express the integer of 1-3.

[0018] As an example of a compound expressed with said formula (I) the following compounds (I-1 to I-49) -- said formula (II) -- as an example of a compound expressed the following compounds (III-1 - III-12) are suitably mentioned respectively as an example of a compound in which the following compounds (II-1 - II-5) are expressed with said (III).

[0019] Chloroacetic acid [ClCH₂COOH] ... (I-1) chloroacetyl chloride [ClCH₂COC1] ... (I-2) Methyl chloroacetate [ClCH₂COOCH₃] ... (I-3) Ethyl chloroacetate [ClCH₂COOC₂H₅] ... (I-4) 3-chloropropionic acid [ClCH₂COOH] ... (I-5) 3-chloropropionyl chloride [Cl(CH₂)₂COC1] ... (I-6) 3-chloromethyl propionate [Cl(CH₂)₂COOCH₃] ... (I-7) 2-chloroethyl propionate [Cl(CH₂)₂COOC₂H₅] ... (I-8) 4-chlorobutanoic acid [Cl(CH₂)₃COOH] ... (I-9) 4-chlorobutyryl chloride [Cl(CH₂)₃COC1] --- (I-10) 4-chloromethyl butyrate [Cl(CH₂)₃COOCH₃] --- (I-11) [0020] 4-ethyl chloroacetate [Cl(CH₂)₃COOC₂H₅] ... (I-12) 8-chlorooctanoyl chloride [Cl(CH₂)₇COC1] --- (I-13) 8-chloromethyl octanoate [Cl(CH₂)₇COCH₃] --- (I-14) 8-chloroethyl octanoate [Cl(CH₂)₇COC₂H₅] ... (I-15) Bromoacetic acid [BrCH₂COOH] --- (I-16) Bromoacetyl chloride [BrCH₂COC1] ... (I-17) Methyl bromoacetate [BrCH₂COOCH₃] ... (I-18) Ethyl bromoacetate [BrCH₂COOC₂H₅] ... (I-19) 3-bromopropionic acid [Br(CH₂)₂COOH] --- (I-20) 3-bromopropionyl chloride [Br(CH₂)₂COC1] ... (I-21) [0021] 3-bromomethyl propionate [Br(CH₂)₂COOCH₃] ... (I-22) 3-bromoethyl propionate [Br(CH₂)₂COOC₂H₅] ... (I-23) 4-bromobutanoic acid [Br(CH₂)

$\text{COOH}] \dots (\text{I-24}) 4\text{-bromobutyrylchloride } [\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{COCl}] \text{ --- } (\text{I-25}) 4\text{-bromomethyl butyrate } [\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3] \text{ --- } (\text{I-26}) 4\text{-bromoethyl butylate } [\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \dots (\text{I-27}) 8\text{-bromooctanoic acid } [\text{Br}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}] \dots (\text{I-28}) 8\text{-bromooctanoylchloride } [\text{Br}(\text{CH}_2)_7\text{COCl}] \text{ --- } (\text{I-29}) 8\text{-bromomethyl octanoate } [\text{Br}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3] \text{ --- } (\text{I-30}) 8\text{-bromoethyl octanoate } [\text{Br}(\text{CH}_2)_7\text{COOC}_2\text{H}_5] \dots (\text{I-31}) \text{iodoacetic acid } [\text{ICH}_2\text{COOH}] \dots (\text{I-32}) [0022] 4\text{-chlorobenzoic acid } [4\text{-ClPhCOOH}] \dots (\text{I-33}) 4\text{-chlorobenzoylchloride } [4\text{-ClPhCOCl}] \dots (\text{I-34}) 4\text{-chloromethyl benzoate } [4\text{-ClPhCOOCH}_3] \dots (\text{I-35}) 3\text{-bromobenzoic acid } [3\text{-BrPhCOOH}] \dots (\text{I-36}) 3\text{-bromobenzoylchloride } [3\text{-BrPhCOCl}] \dots (\text{I-37}) 3\text{-bromobenzoic acid methyl } [3\text{-BrPhCOOCH}_3] \dots (\text{I-38}) 4\text{-bromobenzoic acid } [4\text{-BrPhCOOH}] \dots (\text{I-39}) 4\text{-bromobenzoylchloride } [4\text{-BrPhCOCl}] \dots (\text{I-40}) 4\text{-bromobenzoic acid methyl } [4\text{-BrPhCOOCH}_3] \dots (\text{I-41}) 3\text{-iodobenzoic acid } [3\text{-IPhCOOH}] \dots (\text{I-42}) [0023] 4\text{-iodobenzoic acid } [4\text{-IPhCOOH}] 4\text{-iodomethyl benzoate } [4\text{-IPhCOOCH}_3] \text{ --- } (\text{I-44}) 4\text{- (chloromethyl) Methyl benzoate } [4\text{- (ClCH}_2\text{) PhCOOCH}_3] \text{ --- } (\text{I-45}) 4\text{- (chloromethyl) Benzoylchloride } [4\text{- (ClCH}_2\text{) PhCOCl}] \dots (\text{I-46}) 4\text{- (chloromethyl) Methyl benzoate } [4\text{- (ClCH}_2\text{) PhCOOCH}_3] \text{ --- } (\text{I-47}) 4\text{- (bromomethyl) Benzoylchloride } [4\text{- (BrCH}_2\text{) PhCOCl}] \dots (\text{I-48}) 4\text{- (bromomethyl) Methyl benzoate } [4\text{- (BrCH}_2\text{) PhCOOCH}_3] \text{ --- } (\text{I-49}) \text{Isocyanic acid 2-chloroethyl } [\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{ NCO}] \dots (\text{II-1}) \text{isocyanic acid 3-chlorophenyl } [3\text{-ClPhNCO}] \dots (\text{II-2}) [0024] 4\text{-chlorophenyl isocyanate } [4\text{-ClPhNCO}] \dots (\text{II-3}) \text{Isocyanic acid 3-bromophenyl } [3\text{-BrPhNCO}] \dots (\text{II-4}) \text{Isocyanic acid 4-bromophenyl } [4\text{-BrPhNCO}] \dots (\text{II-5}) 4\text{-chloro-1-butanol } [\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{ OH}] \dots (\text{III-1}) 2\text{-bromoethanol } [\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{ OH}] \dots (\text{III-2}) 11\text{-bromo-1-undecanol } [\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{ OH}] \dots (\text{III-3}) 12\text{-bromo-1-dodecanol } [\text{Br}(\text{CH}_2)_{12}\text{ OH}] \dots (\text{III-4}) 4\text{-chlorobenzyl alcohol } [4\text{-ClPhCH}_2\text{ OH}] \dots (\text{III-5}) 4\text{-chlorophenethyl alcohol } [4\text{-ClPhCH}_2\text{CH}_2\text{ OH}] \dots (\text{III-6}) 4\text{-bromophenethyl alcohol } [4\text{-BrPhCH}_2\text{CH}_2\text{ OH}] \text{ --- } (\text{III-7}) [0025] 3\text{-chloroaniline } [3\text{-ClPhNH}_2] \dots (\text{III-8}) 4\text{-chloroaniline } [4\text{-ClPhNH}_2] \dots (\text{III-9}) 3\text{-bromoaniline } [3\text{-BrPhNH}_2] \dots (\text{III-10}) 4\text{-bromoaniline } [4\text{-BrPhNH}_2] \dots (\text{III-11}) 4\text{-chlorobenzylamine } [4\text{-ClPhCH}_2\text{NH}_2] \dots (\text{III-12}) \text{ etc. are mentioned. "Ph" expresses a phenyl group among these formulas. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together.}$

[0026] Also in these the carboxylate ghosts expressed with following formula (IV) or the isocyanic ester expressed with following formula (V) is preferred in respect of reactivity the stability of the chemical adsorption film formed a mechanical strength etc.

$\text{Y}^4\text{-R}^1\text{-COY}^5 \dots$ Among (IV) however said formula (IV) Y^4 and Y^5 express a halogen atoms for these may be mutually the same and may differ. R^1 expresses the aliphatic hydrocarbon group of saturation or an

unsaturationan aromatic hydrocarbon groupor a heterocycle group.
Y⁴-R¹-NCO Y⁴ expresses a halogen atom among (V)however said formula (V). R¹ expresses the aliphatic hydrocarbon group of saturation or an unsaturationan aromatic hydrocarbon groupor a heterocycle group.

[0027]- Pigment compound - What is necessary is just what reacts to the compound expressed with either said formula (I) (II) and (III) as said pigment compoundand can form a covalent bondThe compound expressed with either following formula (VI) (VII) (VIII) (IX) (X) (XI) (XII) and (XIII) is mentioned.

[0028]Formula (VI) [Formula 17]

[0029]Said formula (VI) NakaR⁴R⁵and R⁶A hydrogen atoma halogen atom-NO₂-OHan aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replacedor an aromatic hydrocarbon group that may be replaced is expressedand these may be mutually the same and may differ. R⁷ expresses an aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z¹ expresses a hydrogen atom-NH₂-NHR⁸-OHor -COOH. R⁸ expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. m expresses 123or 4. n expresses 0lor 2.

[0030]Formula (VII) [Formula 18]

[0031]Said formula (VII) NakaR¹¹R¹²and R¹³A hydrogen atoma halogen atom-NO₂-OHthe aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replacedor the aromatic hydrocarbon group that may be replaced is expressedand these may be mutually the same and may differ. R¹⁴ and R¹⁵ express a hydrogen atomthe aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replacedor the aromatic hydrocarbon group that may be replacedas for thesese may be mutually the sameand may differ. R¹⁶ expresses the aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon number 1-10. Z² expresses a hydrogen atom-NH₂-NHR¹⁷-OHor -COOH. R¹⁷ expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. X¹⁻ expresses a counter ion. m expresses 1 or 2. n expresses 0lor 2. Howeverwhen all of R¹⁴R¹⁵and R¹⁶ are bases other than a hydrogen atomZ² expresses -NH₂-NHR¹⁶-OHor -COOHand n expresses 1 or 2.

[0032]Formula (VIII) [Formula 19]

[0033]M² expresses the atom of FeRuor Os among said formula (VIII). X² expresses a halogen atom-OH-CNor -SCN. R²¹ - R²⁴ A hydrogen atoma halogen

atom-NO₂- COOH-OH-NH₂-NHR²⁵the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10the aromatic hydrocarbon group that may be replacedOr a heterocycle group is expressedand these may be mutually the sameand it may differand at least one of R²¹ - the R²⁴ expresses one chosen from - COOH-OH-NH₂-NHR²⁵or a pyridyl group. R²⁵ expresses the basis of the carbon numbers 1-4 which may be replacedaliphatic hydrocarbonor an aromatic hydrocarbon group.

[0034]Formula (IX) [Formula 20]

[0035]M³ expresses an atom of FeRuor Os among said formula (IX). X³ expresses a halogen atom-SO₄-ClO₄-OH-CNor -SCN. n expresses 0lor 2. R³¹ - R³⁶ A hydrogen atoma halogen atom-NO₂- Express COOH-OH-NH₂-NHR³⁷an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10an aromatic hydrocarbon groupor a heterocycle groupand theseIt may be mutually the sameand may differand at least one of R³¹ - the R³⁶ expresses one chosen from -COOH-OH-NH₂-NHR³⁷or a pyridyl group. R³⁷ expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replacedor an aromatic hydrocarbon group.

[0036]Formula (X)

[Formula 21]

[0037]M⁴ expresses the atom of FeRuor Os among said formula (X). R⁴¹ - R⁵¹ A hydrogen atoma halogen atom-NO₂- Express COOH-OH-NH₂-NHR⁵²the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10an aromatic hydrocarbon groupor a heterocycle groupand theseIt may be mutually the sameand may differand at least one of R⁴¹ - the R⁵¹ expresses one chosen from -COOH-OH-NH₂-NHR⁵²or a pyridyl group. R⁵² expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replacedor an aromatic hydrocarbon group.

[0038]Formula (XI) [Formula 22]

[0039]Said formula (XI) Naka and M⁵ express

H₂MgTiOVOMnFeConickelCuZnGaOHGaClInClor SnO. R⁶¹ - R⁶⁴ A hydrogen atoma halogen atom-NO₂- Express COOH-OH-NH₂-NHR⁶⁵an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10an aromatic hydrocarbon group that may be replacedor a heterocycle groupand theseIt may be mutually the sameand may differand at least one of R⁶¹ - the R⁶⁴ expresses one chosen from - COOH-OH-NH₂or -NHR⁶⁵. R⁶⁵ expresses an aliphatic hydrocarbon group of the

carbon number 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group.
k and n express 1 or 2.

[0040] Formula (XII) [Formula 23]

[0041] Said formula (XII) Naka and M⁶ express H₂MgZn nickel Co Cu or Pd. R⁷¹ - R⁷⁸ express a hydrogen atom a halogen atom a hydroxy group an alkoxy group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group that may be replaced. A¹ - A⁴ express an aromatic hydrocarbon group or a heterocycle group which may be replaced and these at least one expresses a phenyl group replaced by -NH₂-NHR⁷⁹-OH or -COOH or a pyridyl group. R⁷⁹ expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group.

[0042] Formula (XIII) [Formula 24]

[0043] A⁵ expresses the aromatic hydrocarbon group replaced by -NH₂-NHR⁸¹-OH-COOH or a pyridyl group an aliphatic hydrocarbon group or a pyridyl group among said formula (XIII). R⁸¹ expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced or an aromatic hydrocarbon group.

[0044] As a compound expressed with said formula (VI) A compound (VI-1 - 31) shown below as a compound expressed with said formula (VII) A compound (VII-1 - 12) shown below as a compound expressed with said formula (VIII) A compound (VIII-1 - 13) shown below as a compound expressed with said formula (IX) A compound (IX-1 - 11) shown below as a compound expressed with said formula (X) A compound (X-1-4) shown below as a compound expressed with said formula (XI) A compound (XIII-1 - 19) which a compound (XII-1 - 6) which a compound (XI-1 - 15) shown below shows below as a compound expressed with said formula (XII) shows below as a compound expressed with said formula (XIII) is mentioned suitably respectively. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together.

[0045] Formula (VI) [Formula 25]

[0046]

[Table 1]

[0047]
[Table 2]

[0048]Formula (VII) [Formula 26]

[0049]
[Table 3]

[0050]Formula (VIII) [Formula 27]

[0051]
[Table 4]

[0052]Formula (IX) [Formula 28]

[0053]
[Table 5]

[0054]Formula (X)
[Formula 29]

[0055]
[Table 6]

[0056]Formula (XI) [Formula 30]

[0057]
[Table 7]

[0058]Formula (XII) [Formula 31]

[0059]

[Table 8]

[0060]Formula (XIII) [Formula 32]

[0061]

[Table 9]

[0062] (Production of an optical semiconductor electrode) Said formula (I) which reacts to this substrate on a substrate of said semiconductor (II) And a process of forming a chemical adsorption film by at least one sort of a compound expressed with either of (III) sFor example it can carry out by making a substrate of said semiconductor immersed into a solvent which dissolved at least one sort of a compound expressed with either said formula (I) (II) and (III).

[0063] If a substrate of said semiconductor is made immersed into a solvent which dissolved at least one sort of a compound expressed with either said formula (I) (II) and (III) A chemical bond by a reaction of $-COY^2-NCO$ or $-Y^3$ which is an active group of a base material surface of said semiconductor and a substituent in a compound expressed with either said formula (I) (II) and (III) and $**$ is formed. As a result a chemical adsorption film by at least one sort of a compound expressed with either said formula (I) (II) and (III) is formed in a base material surface of this semiconductor. Then if a suitably selected solvent washes a substrate of this semiconductor an excessive molecule except said chemical adsorption film will be removed.

[0064] As a solvent for dissolving the compound expressed with either said formula (I) (II) and (III) There is no restriction in particular can choose suitably according to the purpose and For example toluene Ester solvents such as hydrocarbon system solvents such as hexane and hexadecane ethyl acetate and n-butyl acetate Ether system solvents such as diethyl ether and a tetrahydrofuran and dichloromethane Various organic solvents such as alcoholic solvents such as ketone solvents such as halogen system solvents such as 1,1,2-trichloroethane acetone and cyclohexanone ethanol and 1-butanol or these mixed solvents are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more

sorts together.

[0065]Also in these what does not react to the compound expressed with either said formula (I) (II) and (III) in itself is preferred and a hydrocarbon system solvent an ether system solvent or a halogen system solvent is preferred.

[0066]Although it is usually about 1.0×10^{-4} – 1.0 mol/l as concentration in this solvent of the compound expressed with either said formula (I) (II) and (III) 1.0×10^{-4} – $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ are preferred.

[0067]–COY²–NCO or –Y³ which is an active group of the base material surface of said semiconductor and a substituent in the compound expressed with either said formula (I) (II) and (III) ***** can be performed at the temperature below a room temperature or the boiling point of said solvent and an adequate amount in addition its ** are good in acid or a base as a catalyst if needed in that case. It is also good to perform heat treatment acid treatment plasma treatment hot water processing ozonization etc. to the substrate of said semiconductor and to introduce an active layer into it beforehand before said reaction in the base material surface of this semiconductor.

[0068]The process of forming the coloring matter film by at least one sort of said pigment compound which can form a covalent bond in response to said chemical adsorption film top with this chemical adsorption film can be performed when said chemical adsorption film for example immerses the substrate formed in the surface into the solution which dissolved this pigment compound in the solvent. A proper quantity of the acid marginal controlled substances metallic compound etc. may be added as a catalyst in that case.

[0069]If the substrate with which said chemical adsorption film was formed in the surface is made immersed into the solution which dissolved said pigment compound in the solvent with the catalyst this pigment compound will react it to the base material surface of said semiconductor via this chemical adsorption film and it is fixed.

[0070]Said formula As a solvent which dissolves the pigment compound expressed with either (VI) – (XIII) For example ester solvents such as hydrocarbon system solvent such as toluene hexane and hexadecane and ethyl acetate Ether system solvent such as diethyl ether and a tetrahydrofuran dichloromethane Ketone solvents such as halogen system solvent such as 1,1,2-trichloroethane acetone and cyclohexanone Various organic solvent such as amide system solvent such as alcoholic solvents such as ethanol and 1-butanol N,N-dimethylformamide and N-methyl pyrrolidone or these mixed solvents are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together.

[0071]Also in thesesufficient solubility is shown to said pigment compoundand it does not react in itselfAnd what does not react to the formed chemical adsorption film in itself is preferredand amide system solventssuch as halogen system solventssuch as ether system solventssuch as hydrocarbon system solventssuch as tolueneand a tetrahydrofuranand dichloromethaneand N.N-dimethylformamideetc. are preferred.

[0072]Although the reaction of said pigment compound to the base material surface of said semiconductor may be performed at a room temperatureit may heat to the temperature below the boiling point of a solvent if needed.

[0073]Although it can choose suitably as content of said pigment compound in said solution according to a processing condition etc. it is usually about 0.01-1 weight section to said solvent 100 weight section.

[0074]The optical semiconductor electrode of this invention produced by making it above can be used conveniently for the following photoelectric conversion devices and photoelectric conversion methods of this invention.

[0075] (Photoelectric conversion device) The photoelectric conversion device of this invention has at least a connecting means which connects the electrode of the couple immersed into an electrolytic solutionand the electrode of this couple so that energization is possible. Said photoelectric conversion device may be provided with apparatus suitably selected according to the purpose etc. outside the electrode of said coupleand said connecting means.

[0076]-A pair of electrodes - One side in the electrode of said couple is an optical semiconductor electrode of said this inventionand another side is a counterelectrode. As said counterelectrodeif electrochemically stablethere will be no restriction in particularand according to the purposeit can choose from a publicly known thing suitablyfor examplecan choose from transparent electrodessuch as flat electrodessuch as platinumgoldand black leador ITO glassand Nesa glassetc. suitably according to the purpose.

[0077]- Connecting means - As long as it has a function in which the electrode of said couple can be connected as said connecting means so that energization is possiblethere is no restriction in particular and can choose suitably according to the purposebut. For examplethe wire rod which consists of conductive materialssuch as a publicly known leadvarious metalcarbonand a metallic oxidein itselfa platea printed filmor a vacuum evaporation film is mentioned. This connecting means is connected to the electrode of said couple so that energization is possible. The photoelectric conversion device of the above this

invention can be used conveniently for the photoelectric conversion method of the following this inventions.

[0078] (The photoelectric conversion method) The photoelectric conversion method of this invention makes an electrolytic solution immerse the electrode of the couple mutually connected so that energization was possible and produces a photoelectric conversion reaction by irradiating at least one side of the electrode of this couple. Those in the electrode of said couple who irradiate with light are the optical semiconductor electrodes of said this invention and another side is said counterelectrode. Said connecting means can be used for connecting the electrode of this couple so that energization is possible. For this reason as an electrode of said couple mutually connected so that energization was possible the photoelectric conversion device of said this invention can be used.

[0079] - Electrolytic solution - Although there is no restriction in particular and it can choose suitably as said electrolytic solution For examples salt such as potassium chloride a lithium chloride potassium carbonate and tetraethylammonium perchlorate Nonaqueous solvent solution such as solutions such as acid such as alkali such as sodium hydroxide and potassium carbonate sulfuric acid and chloride or these mixtures or alcohol and propylene carbonate etc. are mentioned. These may be used by an one-sort independent and may use two or more sorts together. In this invention the compound in which it is the purpose of attaining stabilization of the photoelectric current characteristic and also potassium iodide p-benzoquinone etc. produce an oxidation-reduction reaction reversibly may be added to said electrolytic solution.

[0080] (Photoelectric conversion reaction) In the photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of this invention a photoelectric conversion reaction can be produced as follows. That is the above-mentioned electrode i.e. said optical semiconductor electrode and said counterelectrode of a couple are first immersed into said nature solution of an electric field. Next this optical semiconductor electrode is irradiated with the monochromatic light of a 300-650-nm wavelength band the white light which includes one in this wavelength band of zones or multicolor light. Then light energy is transformed into electrical energy in this optical semiconductor electrode. At this time it is changed into electrical energy very efficiently to the light energy of the visible light of not only the ultraviolet radiation of the wavelength band below 300-400 nm but a 400-650-nm wavelength band.

[0081] Even the visible light which cannot be used with metallic-oxide

independentsuch as titanium oxideby using said optical semiconductor electrode in this invention can use effectivelyAs a resultsynthetic use of lightssuch as sunlightis attained and light energiessuch as sunlightcan be transformed into electrical energy at high efficiency. And in said optical semiconductor electrode to be usedsince said pigment compound stuck to the surface firmlyand has combined with it and it is not easily desorbed from this optical semiconductor electrode the characteristic of this optical semiconductor electrode is stabilized for a long period of timecan be maintainedand can always perform a photoelectric conversion reaction efficiently.

[0082]

[Example]Hereafteralthough the example of this invention is describedthis invention is not limited to these examples at all.

[0083] (Example 1)

- 25 ml of production-alt. titanate acid tetraisopropyl of the optical semiconductor electrode was gradually added into the mixed solution of 150 ml of deionized waterand the concentrated nitric acid 1.54g (specific gravity: 1.38)agitating violently. Temperature up was carried out to 80 **continuing churning furthermorechurning was continued at the temperature for 8 hoursand the milky stable titanium oxide colloidal solution was obtained. The above operation was performed under the dry nitrogen air current. This colloidal solution was condensed until 40 ml of viscous fluids remained at 30 ** under decompression of 30mmHg. In this waythe obtained viscous fluid was used as the titanium oxide colloidal solution.

[0084]Said titanium oxide colloidal solution was coated with the spin coat method on ITO/glass base material as an electrodeand was calcinated at 500 ** for 1 hour. This operation was repeated 3 times and the titanium oxide enveloping layer about 0.3 micrometer thick was formed on this ITO/glass base material. When the crystal structure of the obtained titanium oxide enveloping layer was checked with the X-ray diffraction methodit was checked that it is a mixture of an anatase and a rutile type.

[0085]Said titanium oxide enveloping layer formed ITO/glass base material to the mixed solvent (volume ratio 4:1) of n-hexadecane and a carbon tetrachloride. After being immersed for 2 hours into the solution (concentration: 1×10^{-3} mol/l) which dissolved 4-(bromomethyl) benzoylchloride (compound expressed with said I-48)n-hexadecane and acetone fully washed and natural seasoning was carried out for 30 minutes under a nitrogen atmosphere. Thenit heated for 30 minutes at 80 **and the chemical adsorption film by 4-(bromomethyl) benzoylchloride

(compound expressed with said I-48) was formed in the surface of said titanium oxide enveloping layer. The reaction in this case was shown in drawing 1.

[0086]The surface of this chemical adsorption film was observed using X linear-light electronic spectral device (the product made by VGESCALAB-220i). The measurement result by X linear-light electronic spectral device was shown in drawing 2.

[0087]NextITO/glass base material by which said chemical adsorption film was formed in the surfaceBis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II) It was immersed in the dimethylformamide solution (concentration: 5×10^{-4} mol/l) of dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7)and was made to react at 90 ** for 24 hours. Thenby acetone and ethanolit fully washed and natural seasoning was carried out for 30 minutes. As a resultthe coloring matter film by bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II) dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) was formed on said chemical adsorption filmand the surface was assuming transparent and light purple. The reaction in this case was shown in drawing 3.

[0088]The surface of this coloring matter film was observed using X linear-light electronic spectral device (the product made by VGESCALAB-220i). The measurement result by X linear-light electronic spectral device was shown in drawing 4. When the ultraviolet-rays visible absorption spectrum of this coloring matter film is measuredas it is shown in drawing 5it is bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II). The almost same spectral shape as the ethanol solution of dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) was shown. From the above resultit is bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II). A dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) molecule4 - (bromomethyl) Being fixed on said titanium oxide enveloping layer via a benzoylchloride (compound expressed with said I-48) molecule was checked.

[0089]Then the lead 7 was connected using what was obtained by the above on the ITO layer portion in which the titanium oxide enveloping layer is not formedthe substrate end and the terminal area of the lead 7 were covered with the epoxy resinand the optical semiconductor electrode as shown in drawing 6 was produced. the optical semiconductor electrode 1 shown in drawing 6 -- the glass base material 2 top -- the ITO layer 3 and the titanium oxide enveloping layer 4 -- andThe chemical adsorption film 5 by 4-(bromomethyl) benzoylchloride (compound expressed with said I-48)and bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II) the coloring matter film 6 by dithiocyanate (compound expressed with said

VIII-7). Laminating in this order the end of these lamination sides and the terminal area with the lead 8 were covered with the epoxy resin as the adhesive agent 7 and have adhered with it.

[0090]- The optical semiconductor electrode 1 produced as mentioned above as shown in production-drawing 7 of a photoelectric conversion device. The platinum electrode selected as the counter electrode 9 and the saturation Calomel electrode selected as the reference electrode 10 were immersed in the electrolytic solution 11 in the transparent glass cell 13. Each electrode was connected to the potentiostat 12 using the lead 8 as a connecting means and the photoelectric conversion device was produced. As said electrolytic solution 11, 0.1M sodium sulfate / 0.02M potassium iodide solution was used. The lead 8 is connected to each electrode and energization has become possible. The lead 8 is accommodated in the glass tube. As the reference electrode 10, this photoelectric conversion device is equipped with the saturated calomel electrode so that energization is possible. The photoelectric conversion device was produced by the above.

[0091]- holding in the photoelectric conversion device obtained by more than photoelectric conversion reaction -- so that the potential of said optical semiconductor electrode may be set to 0V to said reference electrode -- white light (the xenon lamp of 500W.) It irradiated with illumination 4000 lux or 550-nm monochromatic light (1 mW/cm²) from the back side of said optical semiconductor electrode. The value of the photoelectric current by the photoelectric conversion reaction produced at this time was measured with the potentiostat. The measurement result was shown in Table 10.

[0092] (Example 2) In Example 1 it is bis(2,2'-bipyridine 4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II). Dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) Like Example 1 the outside replaced with 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (compound expressed with said VI-8) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device respectively produced the photoelectric conversion reaction and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 10.

[0093] (Example 3) In Example 1 it is bis(2,2'-bipyridine 4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium (II). Dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) Rhodamine 6G (compound expressed with said VII-7) Like Example 1 the outside replaced with produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device respectively produced the photoelectric conversion reaction and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 10.

[0094] (Example 4) In Example 1 it is bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II). Dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) Bis(22'-bipyridine) (22'-bipyridine 44'-dicarboxylic acid) ruthenium (II) the outside replaced with dichloride (compound expressed with said IX-5) Like Example 1 the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were produced respectively the photoelectric conversion reaction was produced and photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 10.

[0095] (Example 5) In Example 1 it is bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II). Dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) Like Example 1 the outside replaced with the tetra(n-butyl) ammonium salt of the compound expressed with said X-1 produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device respectively produced the photoelectric conversion reaction and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 10.

[0096] (Example 6) In Example 1 it is bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II). Dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) (Tetracarboxy phthalocyaninato) Like Example 1 the outside replaced with nickel (II) (compound expressed with said XI-10) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device respectively produced the photoelectric conversion reaction and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 10.

[0097] (Example 7) In Example 1 it is bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II). Dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) meso-porphyrin 44' 4" 4'''-tetrabenzoic acid (compound expressed with said XII-1) Like Example 1 the outside replaced with produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device respectively produced the photoelectric conversion reaction and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 10.

[0098] (Example 8) In Example 1 it is bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II). Dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7) (44' 4" and 4'''-tetra pyridyl)-meso-porphyrin (compound expressed with said XII-6) Like Example 1 the outside replaced with produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device respectively produced the photoelectric conversion reaction and measured photoelectric current. The measurement result was shown in Table 10.

[0099] (Example 9) In Example 1 it is bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic

acid)ruthenium (II). Dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7)NN'-screw (2'-carboxyethyl) -34910-perylene 18-diimidotetracarboxylic acid (compound expressed with said XIII-2) The outside replaced with tetra(n-butyl) ammonium saltLike Example 1the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were producedrespectivelythe photoelectric conversion reaction was producedand photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 10.

[0100] (Example 10) In Example 14-(bromomethyl) benzoylchloride (compound expressed with said I-48)To isocyanic acid 2-chloroethyl (compound expressed with said II-1). Bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II) dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7)The outside replaced with rhodamine 6G (compound expressed with said VII-7) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 1and measured the value of photoelectric current. The measurement result was shown in Table 10.

[0101] (Example 11) In Example 14-(bromomethyl) benzoylchloride (compound expressed with said I-48)To isocyanic acid 2-chloroethyl (compound expressed with said II-1). Bis(22-bipyridine 44'-dicarboxylic acid)ruthenium (II) dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7)The outside replaced with NN'-bis(6'-aminohexyl)-34910-perylene 18-diimidotetracarboxylic acid (compound expressed with said XIII-8) produced the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device like Example 1and measured the value of photoelectric current. The measurement result was shown in Table 10.

[0102] (Comparative example 1) In Example 1outside which did not combine a pigment compound on said titanium oxide enveloping layer is made to be the same as that of Example 1 not using 4-(bromomethyl) benzoylchloride (compound expressed with said I-48)The optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were producedrespectivelythe photoelectric conversion reaction was producedand photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 10.

[0103] (Comparative example 2) In Example 1the outside which did not form the chemical adsorption film by 4-(bromomethyl) benzoylchloride (compound expressed with said I-48)Like Example 1the optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were producedrespectivelythe photoelectric conversion reaction was producedand photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 10.

[0104] (Comparative example 3) In Example 1outside which replaced with gamma-aminopropyl triethoxysilane 4-(bromomethyl) benzoylchloride

(compound expressed with said I-48) is made to be the same as that of Example 1. The optical semiconductor electrode and the photoelectric conversion device were produced respectively. The photoelectric conversion reaction was produced and photoelectric current was measured. The measurement result was shown in Table 10.

[0105]

[Table 10]

[0106]

[Effect of the Invention] According to this invention many problems in said former are solvable. According to this invention the optical semiconductor electrode, photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of it being efficiently available and excelling in photoelectric conversion efficiency, stability, endurance etc. and carrying out sunlight by low cost can be provided.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a key map for explaining an example in the state where the chemical adsorption film was formed in the base material surface of a semiconductor.

[Drawing 2] Drawing 2 is 4 on the titanium oxide enveloping layer formed in the surface of ITO/glass base material as a substrate of a semiconductor. - (bromomethyl) It is data of X linear-light electron spectrum of the base material surface of the semiconductor concerned after combining benzoylchloride.

[Drawing 3] Drawing 3 is a key map for explaining an example in the state where the pigment compound was fixed to the base material surface of a semiconductor via the chemical adsorption film.

[Drawing 4] 4 which combined drawing 4 on the titanium oxide enveloping layer - (bromomethyl) On the surface of benzoylchloride. It is data of X linear-light electron spectrum of the base material surface of the semiconductor concerned which combined bis(2,2'-bipyridine 4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium (II) dithiocyanate (compound expressed with said VIII-7).

[Drawing 5] Drawing 5 is data of the ultraviolet and visible absorption spectrum of the optical semiconductor electrode in Example 1.

[Drawing 6] Drawing 6 is a section approximate account figure of the optical semiconductor electrode in Example 1.

[Drawing 7] Drawing 7 is an approximate account figure of the photoelectric conversion device in Example 1.

[Description of Notations]

- 1 Optical semiconductor electrode
 - 2 Glass base material
 - 3 ITO layer
 - 4 Titanium oxide enveloping layer
 - 5 Chemical adsorption film
 - 6 Coloring matter film
 - 7 Adhesive agent
 - 8 Lead
 - 9 Counterelectrode
 - 10 Reference electrode
 - 11 Electrolytic solution
 - 12 Potentiostat
 - 13 Glass cell
-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-82506
(P2000-82506A)

(43) 公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平10-254244	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成10年9月8日(1998.9.8)	(72) 発明者	今井 彰 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 克洋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

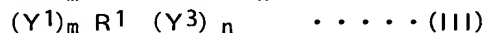
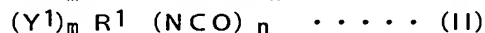
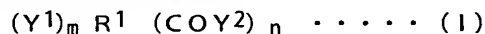
(57) 【要約】

【課題】 光電変換効率、安定性、耐久性等に優れた光半導体電極の提供。

【解決手段】 半導体の基材上に、該基材と反応する式 (I) : $(Y^1)_m R^1 (COY^2)_n$ 、式 (II) : $(Y^1)_m R^1 (NCO)_n$ 及び式 (III) : $(Y^1)_m R^1 (Y^3)_n$ のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜と、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る色素化合物の少なくとも1種による色素膜とをこの順に有してなることを特徴とする光半導体電極である。但し、 Y^1 は、ハロゲン原子、 $-OR^2$ 、 $-OCO R^2$ 等を表す。 Y^2 は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 等を表す。 Y^3 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 又は $-NHR^2$ を表す。 Y^4 は、ハロゲン原子を表す。 R^1 は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^2 は、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。 m 及び n は1~3の整数を表す。

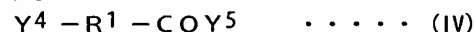
【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体の基材上に、該基材と反応する下記式(I)、(II)及び(III)のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜と、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る色素化合物の少なくとも1種による色素膜とをこの順に有してなることを特徴とする光半導体電極。

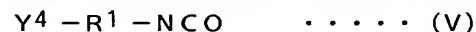


但し、前記式(I)、(II)及び(III)中、 Y^1 は、ハロゲン原子、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 、 $-COY^4$ 、 $-COOR^2$ 又は $-(CO)_2O$ を表す。 Y^2 は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 又は $(-O-)^{1/2}$ を表す。 Y^3 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 又は $-NHR^2$ を表す。 Y^4 は、ハロゲン原子を表す。 R^1 は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。 R^2 は、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。 m 及び n は、1~3の整数を表す。

【請求項2】 式(I)、(II)及び(III)のいずれかで表される化合物が、下記式(IV)及び(V)のいずれかで表される化合物である請求項1に記載の光半導体電極。



但し、前記式(IV)中、 Y^4 及び Y^5 は、ハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R^1 は、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。

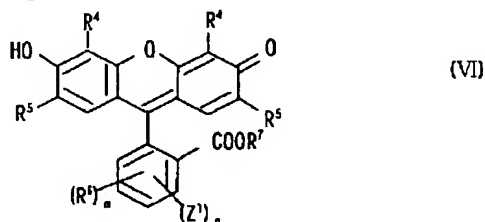


但し、前記式(V)中、 Y^4 は、ハロゲン原子を表す。 R^1 は、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表す。

【請求項3】 色素化合物が、下記式(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)及び(XIII)のいずれかで表される請求項1又は2に記載の光半導体電極。

式(VI)

【化1】

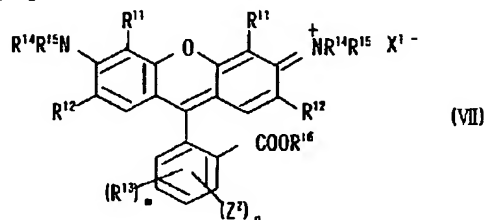


前記式(VI)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されてい

てもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 R^7 は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^1 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 R^8 は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。 m は、1、2、3又は4を表す。 n は、0、1又は2を表す。

式(VII)

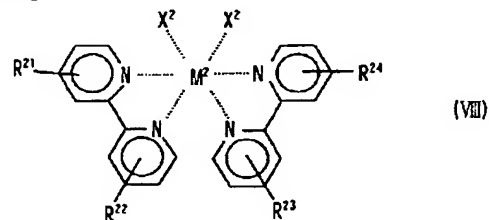
【化2】



前記式(VII)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 R^{14} 及び R^{15} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 R^{16} は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^2 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 R^{17} は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。 X^{1-} は、対イオンを表す。 m は、1又は2を表す。 n は、0、1又は2を表す。但し、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} が総て水素原子以外の基であるとき、 Z^2 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{16}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表し、 n は、1又は2を表す。

式(VIII)

【化3】

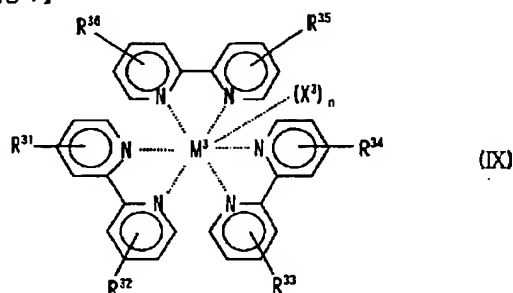


前記式(VIII)中、 M^2 は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 X^2 は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 R^{21} ~ R^{24} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 R^{21} ~ R^{24} の少なくとも一つは、 $-COO$

H、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{25}$ 、又はピリジル基から選択される1つを表す。 R^{25} は、置換されていてもよい炭素数1～4の基、脂肪族炭化水素、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(IX)

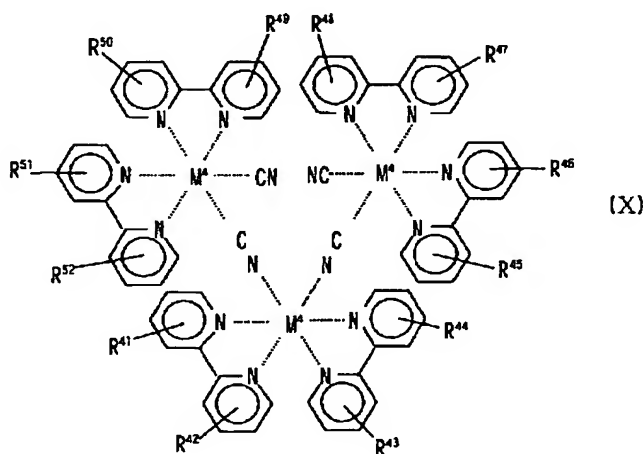
【化4】



前記式(IX)中、 M^3 は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 X^3 は、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_4$ 、 $-\text{ClO}_4$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 又は $-\text{SCN}$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{37}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{36}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{37}$ 、又はピリジル基から選択される1つを表す。 R^{37} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(X)

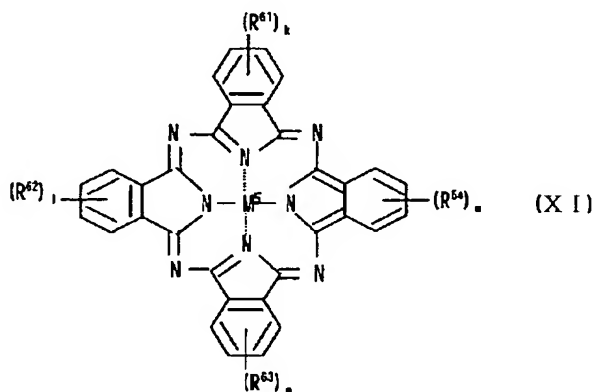
【化5】



前記式(X)中、 M^4 は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{52}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{51}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{52}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 R^{52} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(XI)

【化6】

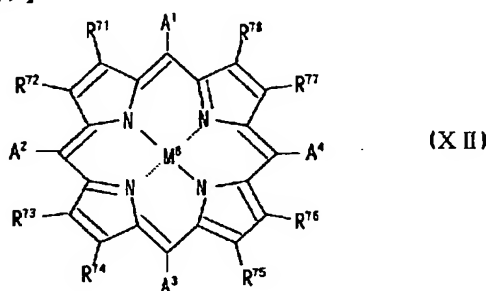


前記式(XI)中、 M^5 は、 H_2 、Mg、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaOH、GaCl、InCl、又は、SnOを表す。 $\text{R}^{61} \sim \text{R}^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{65}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $\text{R}^{61} \sim \text{R}^{64}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 又は $-\text{NH}$

R⁶⁵から選択される1つを表す。R⁶⁵は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。k、l、m及びnは、1又は2を表す。

式(XII)

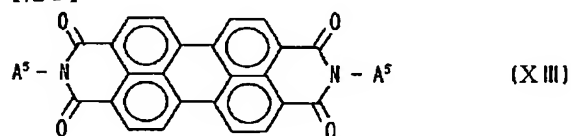
【化7】



前記式(XII)中、M⁶は、H₂、Mg、Zn、Ni、Co、Cu又はPdを表す。R⁷¹～R⁷⁸は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。A¹～A⁴は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、かつこれらの少なくとも一つは、-NH₂-NHR⁷⁹、-OH又は-COOHで置換されたフェニル基、又はピリジル基を表す。R⁷⁹は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(XIII)

【化8】



前記式(XIII)中、A⁵は、-NH₂-NHR⁸¹、-OH、-COOH若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基若しくは脂肪族炭化水素基、又はピリジル基を表す。R⁸¹は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【請求項4】 半導体が、酸化チタンである請求項1から3のいずれかに記載の光半導体電極。

【請求項5】 電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の一方が請求項1から4のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項6】 互に通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法において、前記光を照射する電極が請求項1から4のいずれかに記載の光半導体電極であること

を特徴とする光電変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コストで実施し得る光半導体電極、並びに、それを用いた光電変換装置及び光電変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光の利用が注目されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する光電変換装置としては、シリコンやガリウム-ヒ素などの無機半導体上にp-n接合を形成した乾式太陽電池が広く知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして既に実用化されている。しかし、前記乾式太陽電池の場合、その製造に要するエネルギー及びコストが極めて高いため、汎用することが難しいという問題がある。

【0003】 一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換する別の光電変換装置としては、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。前記湿式太陽電池において用いられる酸化チタン、酸化錫等の半導体は、前記乾式太陽電池において用いられるシリコン、ガリウム-ヒ素等と比較して、はるかに低いエネルギー及びコストで製造が可能であり、特に酸化チタンは光電変換特性と安定性との両面において優れていることから、将来のエネルギー変換材料として期待されている。しかし、酸化チタン等の安定な半導体は、バンドギャップが3eV以上と広いため、太陽光の約4%である紫外光しか利用できず、変換効率が十分に高いとは言えない。

【0004】 そこで、該光半導体の表面に、増感色素として、シアニン色素やキサンテン系色素等の有機色素や、トリス(2, 2'-ビピリジル)ルテニウム(II)錯体等の有機金属錯体を吸着させて分光増感させることが試みられており、変換効率の向上に有効な方法であることが知られている(T. Osa, M. Fujihira, Nature, 264, 349 (1976)、Brian O'Regan, Michael Gratzel, Nature, 353, 736 (1991)、特開平1-220380号公報等)。

【0005】 しかしながら、これらの色素化合物を光半導体の表面に物理的に吸着させる方法の場合、吸着された色素が脱離し易いため、安定性、耐久性の面で不十分であるという問題がある。この問題を解決する方法として、γ-アミノプロピルトリエトキシシランや塩化シアヌルなどの化合物を介して、色素化合物を光半導体の表面に固定させる方法が提案されている(T. Osa, M. Fujihira, Nature, 264, 349 (1976)、特開平5-124964号公報等)。

ところが、この方法の場合、固定化できる色素化合物の量が十分でなく、光電変換特性が必ずしも良好でない等の問題がある。また、シアニン色素やキサンテン系色素などの有機色素等は、安定性、耐久性等の点で十分でなく、一方、有機ルテニウム錯体などの有機金属錯体は、変換効率、安定性等の面では優れているものの、高価であるという問題がある。したがって、高変換効率・高耐久性で、かつ安価な光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法は、未だ提供されていないのが現状である。

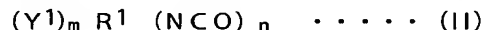
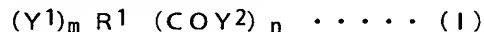
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コストで実施し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法を提供することを目的とする。

【0007】

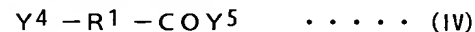
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 半導体の基材上に、該基材と反応する下記式(I)、(II)及び(III)のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜と、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る色素化合物の少なくとも1種による色素膜とをこの順に有してなることを特徴とする光半導体電極である。



但し、前記式(I)、(II)及び(III)中、 Y^1 は、ハロゲン原子、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 、 $-COY^4$ 、 $-COOR^2$ 又は $-(CO)_2O$ を表す。 Y^2 は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 又は $(-O-)^{1/2}$ を表す。 Y^3 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 又は $-NHR^2$ を表す。 Y^4 は、ハロゲン原子を表す。 R^1 は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^2 は、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 m 及び n は、1~3の整数を表す。

【0008】<2> 式(I)、(II)及び(III)のいずれかで表される化合物が、下記式(IV)及び(V)のいずれかで表される化合物である前記<1>に記載の光半導体電極である。



但し、前記式(IV)中、 Y^4 及び Y^5 は、ハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R^1 は、飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。



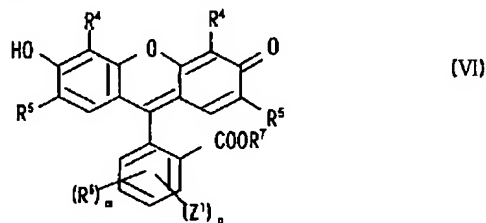
但し、前記式(V)中、 Y^4 は、ハロゲン原子を表す。

R^1 は、飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。

【0009】<3> 色素化合物が、下記式(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)及び(XIII)のいずれかで表される前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

【0010】式(VI)

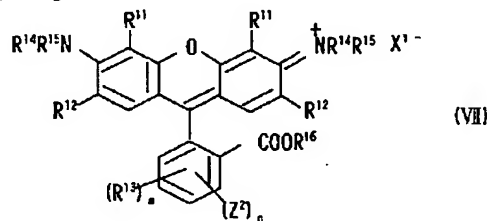
【化9】



前記式(VI)中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 R^7 は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^1 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 R^8 は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。 m は、1、2、3又は4を表す。 n は、0、1又は2を表す。

式(VII)

【化10】

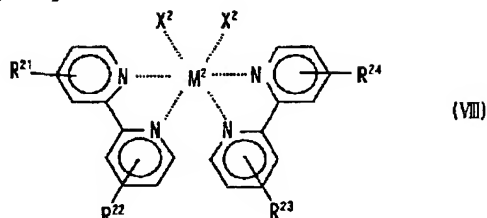


前記式(VII)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 R^{14} 及び R^{15} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。 R^{16} は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^2 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 R^{17} は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。 X^{1-} は、対イオンを表す。 m は、1又は2を表す。 n は、0、1又は2を表す。但し、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} が総て水素原子以外の基であるとき、 Z^2 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{16}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$

を表し、 n は、1又は2を表す。

式(VIII)

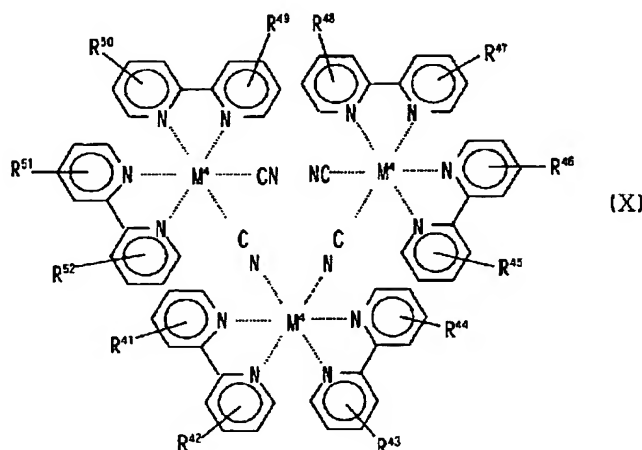
【化11】



前記式(VIII)中、 M^2 は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 X^2 は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH$ 、 R^{25} 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{21} \sim R^{24}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 R^{25} は、置換されていてもよい炭素数1～4の基、脂肪族炭化水素、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(IX)

【化12】



前記式(IX)中、 M^3 は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 X^3 は、ハロゲン原子、 $-SO_4$ 、 $-ClO_4$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{31} \sim R^{36}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH$ 、 R^{37} 又はピリジル基から選択される1つを表す。 R^{37} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

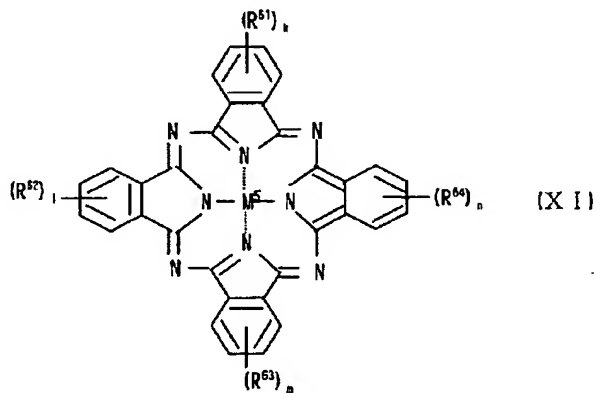
式(X)

【化13】

前記式(X)中、 M^4 は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{52}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{41} \sim R^{51}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{52}$ 又はピリジル基から選択される1つを表す。 R^{52} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式(XI)

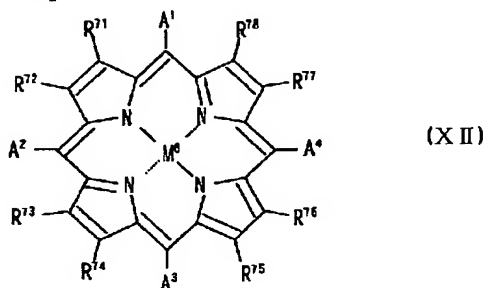
【化14】



前記式 (XI) 中、 M^5 は、 H_2 、 Mg 、 TiO 、 VO 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 $GaOH$ 、 $GaCl$ 、 $InCl$ 、又は、 SnO を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、 $R^{61} \sim R^{64}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 又は $-NHR^{65}$ から選択される1つを表す。 R^{65} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。 k 、 l 、 m 及び n は、1又は2を表す。

式 (XII)

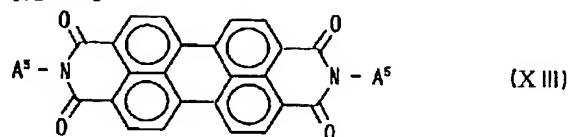
【化15】



前記式 (XII) 中、 M^6 は、 H_2 、 Mg 、 Zn 、 Ni 、 Co 、 Cu 又は Pd を表す。 $R^{71} \sim R^{78}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 $A^1 \sim A^4$ は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、かつこれらの少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{79}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ で置換されたフェニル基、又はピリジル基を表す。 R^{79} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

式 (XIII)

【化16】



前記式 (XIII) 中、 A^5 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基若しくは脂肪族炭化水素基、又はピリジル基を表す。 R^{81} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0011】<4> 半導体が、酸化チタンである前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極である。

【0012】<5> 電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通电可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなり、該一対の電極の一方が前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置である。

【0013】<6> 互いに通电可能に接続された一対の電極を電解質溶液中に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる光電変換方法において、前記光を照射する電極が前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

【0014】

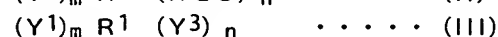
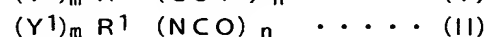
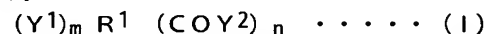
【発明の実施の形態】 (光半導体電極) 本発明の光半導体電極は、半導体の基材上に、該基材と反応する下記式 (I)、(II) 及び (III) のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜と、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る色素化合物の少なくとも1種による色素膜とをこの順に有してなる。

【0015】—半導体の基材—

前記半導体としては、例えば、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウム、シリコン、ガリウムヒ素、インジウムリン、硫化カドミウム、窒化ガリウム、セレン化カドミウム、ガリウムリン、カドミウムテルル、酸化銅、シリコンカーバイド、窒化シリコン、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、特に光電変換特性、化学的安定性、製造容易性等の理由から、酸化チタンが好ましい。

【0016】前記半導体の基材の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、半導体のみからなる基材であってもよいし、ITOガラス、ネサガラス等による透明電極や白金、銅、黒鉛等による板状又はメッシュ状電極などの公知の電極上に半導体の被覆膜を形成してなる基材であってもよい。後者の基材の場合、該被覆膜は前記公知の電極上の全面に設けられていてもよいし、一部に設けられていてもよい。

【0017】—式 (I)、(II) 及び (III) のいずれかで表される化合物—これらの化合物は、下記式で表される。



但し、前記式 (I)、(II) 及び (III) 中、 Y^1 は、ハロゲン原子、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 、 $-COY^4$ 、 $-COOR^2$ 又は $-(CO)_2O$ 、を表す。 Y^2 は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2R^2$ 又は $(-O-)^{1/2}$ を表す。 Y^3 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 又は $-NHR^2$ を表す。

Y⁴ は、ハロゲン原子を表す。R¹ は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。R² は、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。m及びnは、1～3の整数を表す。

【0018】前記式(I)で表される化合物の具体例としては、以下の化合物(I-1～I-49)が、前記式(II)表される化合物の具体例としては、以下の化合物(II-1～II-5)が、前記(III)で表される化合物の具体例としては、以下の化合物(III-1～III-12)が、それぞれ好適に挙げられる。

【0019】クロロ酢酸[CICH₂COOH]・・・(I-1)、クロロアセチルクロリド[CICH₂COCl]・・・(I-2)、クロロ酢酸メチル[CICH₂COOCH₃]・・・(I-3)、クロロ酢酸エチル[CICH₂COOC₂H₅]・・・(I-4)、3-クロロプロピオン酸[CICH₂COOH]・・・(I-5)、3-クロロプロピオニルクロリド[CI(CH₂)₂COCI]・・・(I-6)、3-クロロプロピオン酸メチル[CI(CH₂)₂COOCH₃]・・・(I-7)、2-クロロプロピオン酸エチル[CI(CH₂)₂COOC₂H₅]・・・(I-8)、4-クロロ酪酸[CI(CH₂)₃COOH]・・・(I-9)、4-クロロブチルクロリド[CI(CH₂)₃COCI]・・・(I-10)、4-クロロ酪酸メチル[CI(CH₂)₃COOCH₃]・・・(I-11)、

【0020】4-クロロ酢酸エチル[CI(CH₂)₃COOC₂H₅]・・・(I-12)、8-クロロオクタノイルクロリド[CI(CH₂)₇COCI]・・・(I-13)、8-クロロオクタン酸メチル[CI(CH₂)₇COCH₃]・・・(I-14)、8-クロロオクタン酸エチル[CI(CH₂)₇COOC₂H₅]・・・(I-15)、ブロモ酢酸[BrCH₂COOH]・・・(I-16)、ブロモアセチルクロリド[BrCH₂COCl]・・・(I-17)、ブロモ酢酸メチル[BrCH₂COOCH₃]・・・(I-18)、ブロモ酢酸エチル[BrCH₂COOC₂H₅]・・・(I-19)、3-ブロモプロピオン酸[Br(CH₂)₂COOH]・・・(I-20)、3-ブロモプロピオニルクロリド[Br(CH₂)₂COCI]・・・(I-21)、

【0021】3-ブロモプロピオン酸メチル[Br(CH₂)₂COOCH₃]・・・(I-22)、3-ブロモプロピオン酸エチル[Br(CH₂)₂COOC₂H₅]・・・(I-23)、4-ブロモ酪酸[Br(CH₂)₃COOH]・・・(I-24)、4-ブロモブチルクロリド[Br(CH₂)₃COCI]・・・(I-25)、4-ブロモ酪酸メチル[Br(CH₂)₃COOCH₃]・・・(I-26)、4-ブロモ酪酸エチル[Br(CH₂)₃COOC₂H₅]・・・(I-27)、8-ブロモオクタン酸[Br(CH₂)₇COOH]・・・(I-28)、

8-ブロモオクタノイルクロリド[Br(CH₂)₇COCI]・・・(I-29)、8-ブロモオクタン酸メチル[Br(CH₂)₇COOCH₃]・・・(I-30)、8-ブロモオクタン酸エチル[Br(CH₂)₇COOC₂H₅]・・・(I-31)、ヨード酢酸[ICH₂COOH]・・・(I-32)、

【0022】4-クロロ安息香酸[4-ClPhCOOH]・・・(I-33)、4-クロロベンズイルクロリド[4-ClPhCOCl]・・・(I-34)、4-クロロ安息香酸メチル[4-ClPhCOOCH₃]・・・(I-35)、3-ブロモ安息香酸[3-BrPhCOOH]・・・(I-36)、3-ブロモベンズイルクロリド[3-BrPhCOCl]・・・(I-37)、3-ブロモ安息香酸メチル[3-BrPhCOOCH₃]・・・(I-38)、4-ブロモ安息香酸[4-BrPhCOOH]・・・(I-39)、4-ブロモベンズイルクロリド[4-BrPhCOCl]・・・(I-40)、4-ブロモ安息香酸メチル[4-BrPhCOOCH₃]・・・(I-41)、3-ヨード安息香酸[3-IPhCOOH]・・・(I-42)、

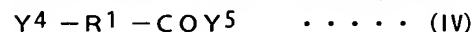
【0023】4-ヨード安息香酸[4-IPhCOOH]、4-ヨード安息香酸メチル[4-IPhCOOCH₃]・・・(I-44)、4-(クロロメチル)安息香酸メチル[4-(ClCH₂)PhCOOCH₃]・・・(I-45)、4-(クロロメチル)ベンズイルクロリド[4-(ClCH₂)PhCOCl]・・・(I-46)、4-(クロロメチル)安息香酸メチル[4-(ClCH₂)PhCOOCH₃]・・・(I-47)、4-(ブロメチル)ベンズイルクロリド[4-(BrCH₂)PhCOCl]・・・(I-48)、4-(ブロメチル)安息香酸メチル[4-(BrCH₂)PhCOOCH₃]・・・(I-49)、イソシアン酸2-クロロエチル[ClCH₂CH₂NCO]・・・(II-1)、イソシアン酸3-クロロフェニル[3-ClPhNCO]・・・(II-2)、

【0024】イソシアン酸4-クロロフェニル[4-ClPhNCO]・・・(II-3)、イソシアン酸3-ブロモフェニル[3-BrPhNCO]・・・(II-4)、イソシアン酸4-ブロモフェニル[4-BrPhNCO]・・・(II-5)、4-クロロ-1-ブタノール[Cl(CH₂)₄OH]・・・(III-1)、2-ブロモエタノール[BrCH₂CH₂OH]・・・(III-2)、11-ブロモ-1-ウンデカノール[Br(CH₂)₁₁OH]・・・(III-3)、12-ブロモ-1-ドデカノール[Br(CH₂)₁₂OH]・・・(III-4)、4-クロロベンジルアルコール[4-ClPhCH₂OH]・・・(III-5)、4-クロロフェネチルアルコール[4-ClPhCH₂CH₂OH]・・・(III-6)、4-ブロモフェネチルアルコール[4-BrPhCH₂CH₂OH]・・・(III-7)、

【0025】3-クロロアニリン [3-ClPhNH₂]・・・(III-8)、4-クロロアニリン [4-ClPhNH₂]・・・(III-9)、3-ブロモアニリン [3-BrPhNH₂]・・・(III-10)、4-ブロモアニリン [4-BrPhNH₂]・・・(III-11)、4-クロロベンジルアミン [4-ClPhCH₂NH₂]・・・(III-12)、などが挙げられる。なお、これらの式中、

「Ph」はフェニル基を表す。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0026】これらの中でも、反応性、形成される化学吸着膜の安定性、機械的強度等の点で、下記式(IV)で表されるカルボン酸塩化物類、又は、下記式(V)で表されるイソシアネートエステル類が好ましい。



但し、前記式(IV)中、Y⁴及びY⁵は、ハロゲン原子を表し、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。R¹は、飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。



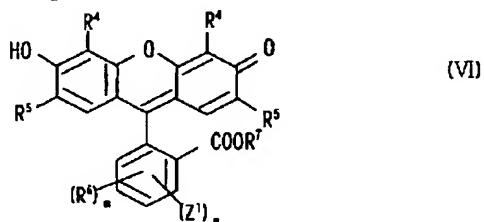
但し、前記式(V)中、Y⁴は、ハロゲン原子を表す。R¹は、飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。

【0027】一色素化合物-

前記色素化合物としては、前記式(I)、(II)及び(III)のいずれかで表される化合物と反応して共有結合を形成し得るものであればよく、下記式(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)及び(XIII)のいずれかで表される化合物が挙げられる。

【0028】式(VI)

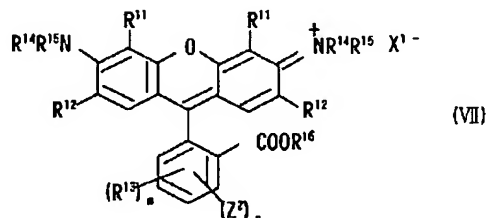
【化17】



【0029】前記式(VI)中、R⁴、R⁵及びR⁶は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-OH、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。R⁷は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。Z¹は、水素原子、-NH₂、-NHR⁸、-OH又は-COOHを表す。R⁸は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。mは、1、2、3又は4を表す。nは、0、1又は2を表す。

【0030】式(VII)

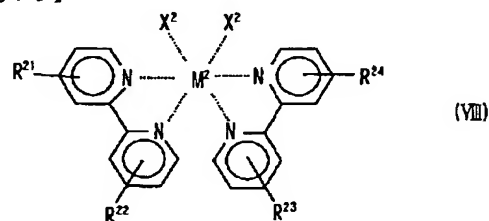
【化18】



【0031】前記式(VII)中、R¹¹、R¹²及びR¹³は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-OH、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。R¹⁴及びR¹⁵は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表し、これらは互いに同じであってもよいし、異なってもよい。R¹⁶は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。Z²は、水素原子、-NH₂、-NHR¹⁷、-OH又は-COOHを表す。R¹⁷は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。X¹⁻は、対イオンを表す。mは、1又は2を表す。nは、0、1又は2を表す。但し、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶が総て水素原子以外の基であるとき、Z²は、-NH₂、-NHR¹⁶、-OH又は-COOHを表し、nは、1又は2を表す。

【0032】式(VIII)

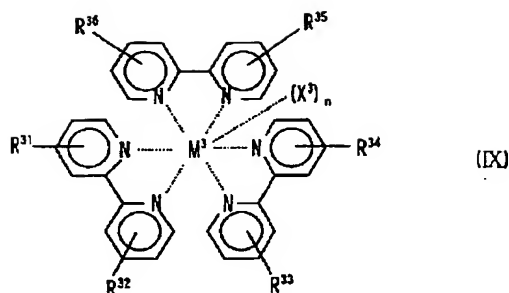
【化19】



【0033】前記式(VIII)中、M²は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。X²は、ハロゲン原子、-OH、-CN又は-SCNを表す。R²¹~R²⁴は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR²⁵、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、R²¹~R²⁴の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR²⁵又はピリジル基から選択される1つを表す。R²⁵は、置換されていてもよい炭素数1~4の基、脂肪族炭化水素、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0034】式(IX)

【化20】

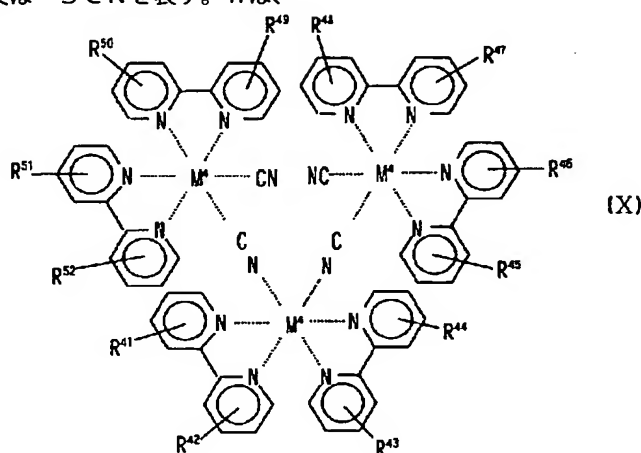


【0035】前記式(IX)中、M³は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。X³は、ハロゲン原子、-SO₄、-ClO₄、-OH、-CN又は-SCNを表す。nは、

0、1又は2を表す。R³¹～R³⁶は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR³⁷、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、R³¹～R³⁶の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR³⁷又はピリジル基から選択される1つを表す。R³⁷は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0036】式(X)

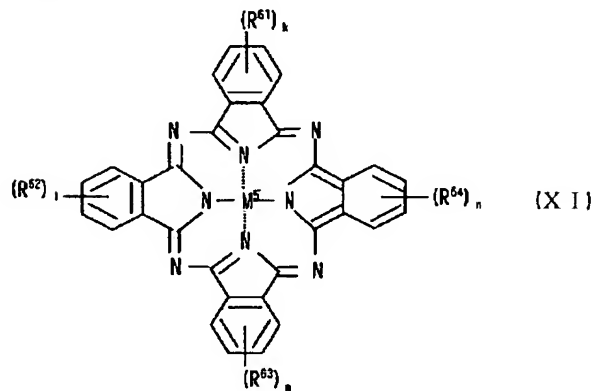
【化21】



【0037】前記式(X)中、M⁴は、Fe、Ru又はOsの原子を表す。R⁴¹～R⁵¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR⁵²、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、R⁴¹～R⁵¹の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR⁵²又はピリジル基から選択される1つを表す。R⁵²は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0038】式(XI)

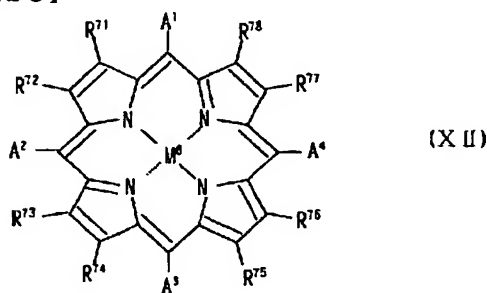
【化22】



【0039】前記式(XI)中、M⁵は、H₂、Mg、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaOH、GaCl、InCl、又は、SnOを表す。R⁶¹～R⁷¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR⁷²、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は複素環基を表し、これらは、互いに同じであってもよいし、異なってもよく、かつ、R⁶¹～R⁷¹の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂又は-NHR⁷²から選択される1つを表す。R⁷²は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。k、l、m及びnは、1又は2を表す。

【0040】式(XII)

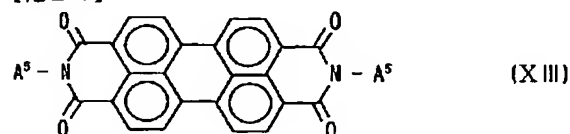
【化23】



【0041】前記式(XII)中、M⁶は、H₂、Mg、Zn、Ni、Co、Cu又はPdを表す。R⁷¹~R⁷⁸は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1~4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。A¹~A⁴は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、かつこれらの少なくとも一つは、-NH₂-NHR⁷⁹、-OH又は-COOHで置換されたフェニル基、又はピリジル基を表す。R⁷⁹は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0042】式(XIII)

【化24】

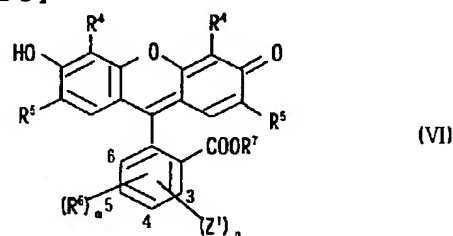


【0043】前記式(XIII)中、A⁵は、-NH₂-NHR⁸¹、-OH、-COOH若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基若しくは脂肪族炭化水素基、又はピリジル基を表す。R⁸¹は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表す。

【0044】前記式(VI)で表される化合物としては、以下に示す化合物(VI-1~31)が、前記式(VII)で表される化合物としては、以下に示す化合物(VII-1~12)が、前記式(VIII)で表される化合物としては、以下に示す化合物(VIII-1~13)が、前記式(IX)で表される化合物としては、以下に示す化合物(IX-1~11)が、前記式(X)で表される化合物としては、以下に示す化合物(X-1~4)が、前記式(XI)で表される化合物としては、以下に示す化合物(XI-1~15)が、前記式(XII)で表される化合物としては、以下に示す化合物(XII-1~6)が、前記式(XIII)で表される化合物としては、以下に示す化合物(XIII-1~19)が、それぞれ好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0045】式(VI)

【化25】



【0046】

【表1】

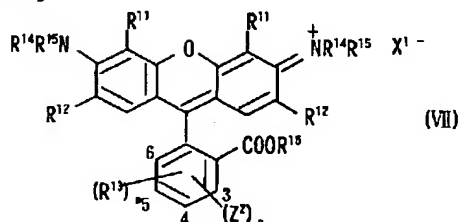
化合物No.	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Z ¹
VI-1	H	H	H	H	H
VI-2	H	Br	H	H	H
VI-3	Br	NO ₂	H	H	H
VI-4	Br	Br	H	H	H
VI-5	I	I	H	H	H
VI-6	Br	Br	3', 4', 5', 6' - Cl ₄	H	—
VI-7	I	I	3', 4', 5', 6' - Cl ₄	H	—
VI-8	H	H	H	H	4' - COOH
VI-9	H	H	H	H	5' - COOH
VI-10	Br	Br	H	H	4' - COOH
VI-11	Br	Br	H	H	5' - COOH
VI-12	I	I	H	H	4' - COOH
VI-13	I	I	H	H	5' - COOH
VI-14	H	H	4' - NO ₂	H	H
VI-15	H	H	5' - NO ₂	H	H
VI-16	Br	Br	4' - NO ₂	H	H
VI-17	Br	Br	5' - NO ₂	H	H
VI-18	I	I	4' - NO ₂	H	H
VI-19	I	I	5' - NO ₂	H	H
VI-20	H	H	H	H	4' - NH ₂

【0047】

【表2】

化合物 No.	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Z
VI-21	H	H	H	H	5'-NH ₂
VI-22	Br	Br	H	H	4'-NH ₂
VI-23	Br	Br	H	H	5'-NH ₂
VI-24	I	I	H	H	4'-NH ₂
VI-25	I	I	H	H	5'-NH ₂
VI-26	H	H	H	H	4'-OH
VI-27	H	H	H	H	5'-OH
VI-28	Br	Br	H	H	4'-OH
VI-29	Br	Br	H	H	5'-OH
VI-30	I	I	H	H	4'-OH
VI-31	I	I	H	H	5'-OH

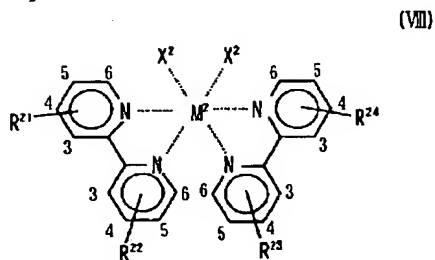
【0048】式(VII)
【化26】



【0049】
【表3】

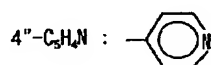
化合物 No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	Z ¹	X ¹ -
VII-1	H	H	H	H	H	H	H	Cl ⁻
VII-2	H	H	H	CH ₃	H	H	H	ClO ₄ ⁻
VII-3	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	ClO ₄ ⁻
VII-4	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl ⁻
VII-5	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	ClO ₄ ⁻
VII-6	H	H	H	H	H	CH ₃	H	Cl ⁻
VII-7	H	H	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	Cl ⁻
VII-8	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	ClO ₄ ⁻
VII-9	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4'-COOH	Cl ⁻
VII-10	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	5'-COOH	Cl ⁻
VII-11	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4'-NH ₂	Cl ⁻
VII-12	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	5'-NH ₂	Cl ⁻

【0050】式(VIII)
【化27】



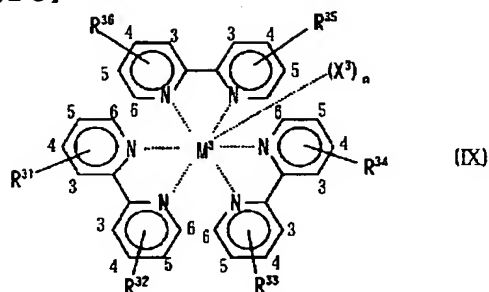
【0051】
【表4】

化合物 No.	R ²¹ , R ²⁴	R ²² , R ²³	M ²	X ²
VII-1	4'-COOH	4-COOH	Fe	Cl
VII-2	4'-COOH	4-COOH	Fe	OH
VII-3	4'-COOH	4-COOH	Ru	Cl
VII-4	5'-COOH	5-COOH	Ru	Br
VII-5	4'-COOH	4-COOH	Ru	OH
VII-6	4'-COOH	4-COOH	Ru	CN
VII-7	4'-COOH	4-COOH	Ru	SCN
VII-8	4'-CH ₃	4-COOH	Ru	SCN
VII-9	H	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	Ru	SCN
VII-10	4'-(4'-C ₅ H ₄ N)	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	Ru	SCN
VII-12	4'-COOH	4-COOH	Os	Cl
VII-13	4'-COOH	4-COOH	Os	SCN



【0052】式(IX)

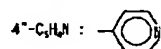
【化28】



【0053】

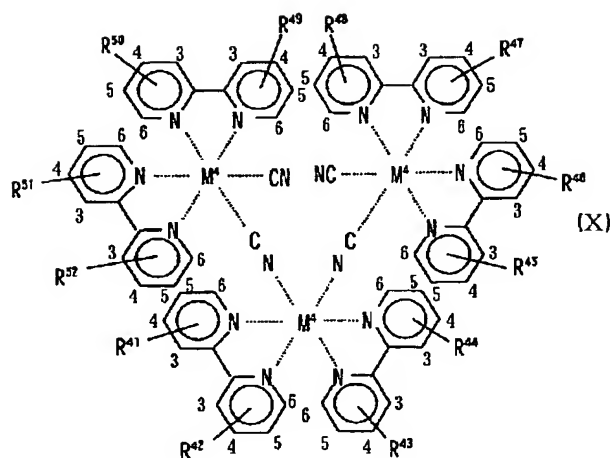
【表5】

化合物 No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	M ¹	(X ¹) _n
IX-1	4-COOH	4'-COOH	H	H	H	H	Fe	Cl ₂
IX-2	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	H	H	Fe	Cl ₂
IX-3	3-COOH	3'-COOH	3-COOH	3'-COOH	3-COOH	3'-COOH	Ru	Cl ₂
IX-4	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Ru	(ClO) ₂
IX-5	4-COOH	4'-COOH	H	H	H	H	Ru	Cl ₂
IX-6	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	H	H	Ru	SO ₄
IX-7	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru	Cl ₂
IX-8	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru	(ClO) ₂
IX-9	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	H	H	H	H	Ru	Cl ₂
IX-10	4-COOH	4-COOH	H	H	H	H	Os	Cl ₂
IX-11	4-COOH	4-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Os	Cl ₂



【0054】式(X)

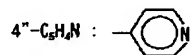
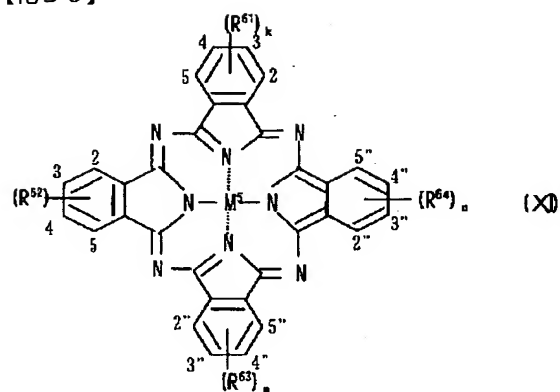
【化29】



【0055】

【表6】

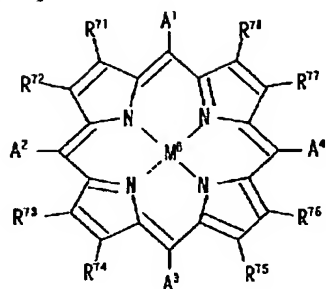
化合物 No.	R ⁴¹ , R ⁴⁴	R ⁴² , R ⁴³	R ⁴⁵ , R ⁴⁶ , R ⁴⁷ , R ⁵²	R ⁴⁸ , R ⁴⁹ , R ⁵⁰ , R ⁵¹	M ⁴
X-1	4-COOH	4'-COOH	H	H	Ru
X-2	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru
X-3	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Ru
X-4	4-(4''-C ₆ H ₄ N)	4'-(4''-C ₆ H ₄ N)	H	H	Ru

【0056】式 (XI)
【化30】【0057】
【表7】

化合物 No.	R ⁶¹	R ⁶²	R ⁶³	R ⁶⁴	M ⁵
X I - 1	4-NH ₂	4'-NH ₂	4"-NH ₂	4'''-NH ₂	H ₂
X I - 2	4-NH ₂	4'-NH ₂	4"-NH ₂	4'''-NH ₂	Fe
X I - 3	4-NH ₂	4'-NH ₂	4"-NH ₂	4'''-NH ₂	Co
X I - 4	4-NH ₂	4'-NH ₂	4"-NH ₂	4'''-NH ₂	Ni
X I - 5	4-NH ₂	4'-NH ₂	4"-NH ₂	4'''-NH ₂	Cu
X I - 6	4-NH ₂	4'-NH ₂	4"-NH ₂	4'''-NH ₂	VO
X I - 7	4-COOH	4'-COOH	4"-COOH	4'''-COOH	H ₂
X I - 8	4-COOH	4'-COOH	4"-COOH	4'''-COOH	Fe
X I - 9	4-COOH	4'-COOH	4"-COOH	4'''-COOH	Co
X I - 10	4-COOH	4'-COOH	4"-COOH	4'''-COOH	Ni
X I - 11	4-COOH	4'-COOH	4"-COOH	4'''-COOH	VO
X I - 12	4-COOH	4'-COOH	4"-COOH	4'''-COOH	TiO
X I - 13	4-COOH	4'-COOH	4"-COOH	4'''-COOH	GaOH
X I - 14	3, 4-(COOH) ₂	3', 4'-(COOH) ₂	3'', 4''-(COOH) ₂	3''', 4'''-(COOH) ₂	Co
X I - 15	3, 4-(COOH) ₂	3', 4'-(COOH) ₂	3'', 4''-(COOH) ₂	3''', 4'''-(COOH) ₂	Cu

【0058】式(XII)

【化31】



(XII)

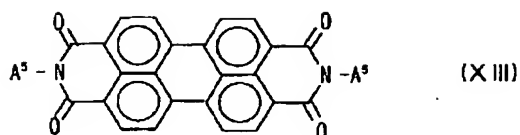
【0059】

【表8】

化合物 No.	R ⁷¹ ~R ⁷⁸	A ₁ ~A ₄	M ⁴
X II - 1	H		H ₂
X II - 2	H		Cu
X II - 3	H		Co
X II - 4	H		Ni
X II - 5	H		H ₂
X II - 6	H		H ₂

【0060】式(XIII)

【化32】



【0061】

【表9】

化合物No.	A ⁵
X III-1	-CH ₂ -COOH
X III-2	-(CH ₂) ₂ -COOH
X III-3	-CH(COOH)-CH ₃
X III-4	-CH ₂ -COOH
X III-5	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -COOH
X III-6	-(CH ₂) ₂ -NH ₂
X III-7	-(CH ₂) ₃ -NH ₂
X III-8	-(CH ₂) ₆ -NH ₂
X III-9	-(CH ₂) ₁₂ -NH ₂
X III-10	-CH ₂ -NH ₂
X III-11	-CH ₂ -NH ₂
X III-12	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -NH ₂

化合物No.	A ¹
X III-13	-C ₆ H ₄ -NH ₂
X III-14	-C ₆ H ₄ -NH ₂
X III-15	-(CH ₂) ₂ -OH
X III-16	-C ₆ H ₄ -CH ₂ OH
X III-17	-C ₆ H ₄ -NH ₂
X III-18	-CH ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂
X III-19	-C ₆ H ₄ -NH ₂

【0062】（光半導体電極の作製）前記半導体の基材上に、該基材と反応する前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜を形成する工程は、例えば、前記式

（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の少なくとも1種を溶解した溶媒中に、前記半導体の基材を浸漬させることにより、行うことができる。

【0063】前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の少なくとも1種を溶解した溶媒中に、前記半導体の基材を浸漬させると、前記半導体の基材表面の活性基と、前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物における置換基である、-COY²、-NCO又は-Y³と、の反応による化学結合が形成される。その結果、該半導体の基材表面に、前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の少なくとも1種による化学吸着膜が形成される。その後、該半導体の基材を適宜選択した溶媒で洗浄すると、前記化学吸着膜を除く余分な分子が除去される。

【0064】前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物を溶解するための溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノ

ン等のケトン系溶媒、エタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒、又はこれらの混合溶媒などの各種有機溶媒が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0065】これらの中でも、前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物とそれ自体反応しないものが好ましく、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、あるいはハロゲン系溶媒等が好ましい。

【0066】前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物の該溶媒中の濃度としては、通常1.0×10⁻⁴~1.0mol/l程度であるが、1.0×10⁻⁴~1.0×10⁻²mol/lが好ましい。

【0067】前記半導体の基材表面の活性基と、前記式（I）、（II）及び（III）のいずれかで表される化合物における置換基である、-COY²、-NCO又は-Y³と、の反応は、室温又は前記溶媒の沸点以下の温度で行うことができ、その際、必要に応じて触媒として酸又は塩基等を適量加えてもよい。また、前記反応の前に前記半導体の基材に、予め、熱処理、酸処理、プラズマ処理、熱水処理、オゾン処理などを施し、該半導体の基材表面に活性層を導入しておくのもよい。

【0068】前記化学吸着膜上に、該化学吸着膜と反応して共有結合を形成し得る前記色素化合物の少なくとも1種による色素膜を形成する工程は、例えば、該色素化合物を、溶媒に溶解した溶液中に、前記化学吸着膜が表面に形成された基材を浸漬することにより、行うことが

できる。また、その際、触媒として酸性物質、縁規制物質、金属化合物等を適量加えてもよい。

【0069】前記化学吸着膜が表面に形成された基材を、前記色素化合物を触媒と共に溶媒に溶解した溶液中に浸漬させると、該化学吸着膜を介して前記半導体の基材表面に該色素化合物が反応し固定される。

【0070】前記式(VI)～(XIII)のいずれかで表される色素化合物を溶解する溶媒としては、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、エタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、又はこれらの混合溶媒など各種有機溶媒が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0071】これらの中でも、前記色素化合物に対し十分な溶解性を示すと共にそれ自体反応せず、かつ形成された化学吸着膜とそれ自体反応しないものが好ましく、トルエン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒などが好ましい。

【0072】前記半導体の基材表面への前記色素化合物の反応は、室温で行ってもよいが、必要に応じて溶媒の沸点以下の温度に加熱してもよい。

【0073】なお、前記溶液中における前記色素化合物の含有量としては、処理条件等に応じて適宜選択することができるが、前記溶媒100重量部に対し、通常0.01～1重量部程度である。

【0074】以上のようにして得られた本発明の光半導体電極は、以下の本発明の光電変換装置及び光電変換方法に好適に使用することができる。

【0075】(光電変換装置)本発明の光電変換装置は、電解質溶液中に浸漬される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する接続手段とを少なくとも有してなる。前記光電変換装置は、前記一対の電極と前記接続手段との外、目的に応じて適宜選択した機器等を備えていてもよい。

【0076】――一対の電極――

前記一対の電極における、一方は前記本発明の光半導体電極であり、他方は対向電極である。前記対向電極としては、電気化学的に安定なものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜公知のものから選択でき、例えば、白金、金、黒鉛等の板状電極、あるいはITOガラス、ネサガラス等の透明電極などから目的に応じて適宜選択することができる。

【0077】――接続手段――

前記接続手段としては、前記一対の電極を通電可能に接続し得る機能を有する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、例えば、それ自体公知のリード線、各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜、又は蒸着膜などが挙げられる。該接続手段は、前記一対の電極に通電可能に接続される。以上の本発明の光電変換装置は、以下の本発明の光電変換方法に好適に用いることができる。

【0078】(光電変換方法)本発明の光電変換方法は、互いに通電可能に接続された一対の電極を電解質溶液に浸漬させ、該一対の電極の少なくとも一方に光を照射することにより光電変換反応を生じさせる。前記一対の電極における、光を照射される方は前記本発明の光半導体電極であり、他方は前記対向電極である。該一対の電極を通電可能に接続するには前記接続手段を用いることができる。このため、前記互いに通電可能に接続された一対の電極としては、前記本発明の光電変換装置を用いることができる。

【0079】――電解質溶液――

前記電解質溶液としては、特に制限はなく適宜選択することができるが、例えば、塩化カリウム、塩化リチウム、炭酸カリウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ類、硫酸、塩酸等の酸類、または、これらの混合物などの水溶液、あるいはアルコール、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒溶液、などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、本発明においては、光電流特性の安定化を図る目的で、更にヨウ化カリウム、p-ベンゾキノン等の可逆的に酸化還元反応を生ずる化合物を前記電解質溶液に添加してもよい。

【0080】(光電変換反応)本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応を生じさせることができる。即ち、まず上述の一対の電極、即ち前記光半導体電極と前記対向電極とを前記電解質溶液中に浸漬する。次に、該光半導体電極に、300～650nmの波長域の単色光、該波長域におけるいずれかの帯域を包含する白色光又は多色光等を照射する。すると、該光半導体電極において光エネルギーが電気エネルギーに変換される。このとき、300～400nm未満の波長域の紫外光のみならず、400～650nmの波長域の可視光の光エネルギーまでも極めて効率よく電気エネルギーに変換される。

【0081】本発明においては、前記光半導体電極を用いることにより、酸化チタン等の金属酸化物単独では利用できない可視光までもが有効に利用でき、その結果、太陽光等の光の総合的な利用が可能となり、高い効率で太陽光等の光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。しかも、用いる前記光半導体電極においては、表面に前記色素化合物が強固に吸着し結合している

ため、容易に該光半導体電極から脱離しないので、該光半導体電極の特性は長期間安定して維持でき、常に効率よく光電変換反応を行うことができる。

【0082】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0083】（実施例1）

ー光半導体電極の作製ー

オルトチタン酸テトライソプロピル25mlを、脱イオン水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液中に、激しく攪拌しながら徐々に加えた。さらに攪拌を続けながら80℃に昇温し、同温度で8時間攪拌を続け、乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を得た。以上の操作は乾燥窒素気流下で行った。このコロイド溶液を30mmHgの減圧下30℃で粘性の液体が40ml残るまで濃縮した。こうして得た粘性の液体を、酸化チタンコロイド溶液とした。

【0084】前記酸化チタンコロイド溶液を、電極としてのITO／ガラス基材上にスピンコート法でコーティングし、500℃で1時間焼成した。この操作を3回繰り返して、厚みが約0.3μmの酸化チタン被覆層を該ITO／ガラス基材上に形成した。得られた酸化チタン被覆層の結晶構造をX線回折法により確認したところアナターズ型とルチル型との混合物であることが確認された。

【0085】前記酸化チタン被覆層が形成されたITO／ガラス基材を、n-ヘキサデカンと四塩化炭素との混合溶媒（体積比4：1）に、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）を溶解した溶液（濃度： $1 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ ）中に、2時間浸漬した後、n-ヘキサデカン及びアセトンで十分に洗浄し、窒素雰囲気下で30分間自然乾燥させた。その後、80℃で30分間加熱し、前記酸化チタン被覆層の表面に、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）による化学吸着膜を形成した。なお、この際の反応を図1に示した。

【0086】該化学吸着膜の表面を、X線光電子分光装置（VG社製、ESCALAB-220i）を用いて観察した。X線光電子分光装置による測定結果を図2に示した。

【0087】次に、前記化学吸着膜が表面に形成されたITO／ガラス基材を、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）のジメチルホルムアミド溶液（濃度： $5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ ）に浸漬し、24時間、90℃で反応させた。その後、アセトン及びエタノールで十分に洗浄し、30分間自然乾燥させた。その結果、前記化学吸着膜上に、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）

ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）による色素膜が形成され、その表面は透明でかつ薄い紫色を呈していた。なお、この際の反応を図3に示した。

【0088】該色素膜の表面を、X線光電子分光装置（VG社製、ESCALAB-220i）を用いて観察した。X線光電子分光装置による測定結果を図4に示した。また、該色素膜の紫外線可視吸収スペクトルを測定したところ、図5に示すように、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）のエタノール溶液とほぼ同じスペクトル形状を示した。以上の結果より、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）分子が、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）分子を介して前記酸化チタン被覆層上に固定されていることが確認された。

【0089】その後、以上により得たものを用い、その酸化チタン被覆層が形成されていないITO層部分の上にリード線7を接続し、基板端部及びリード線7の接続部をエポキシ樹脂で被覆し、図6に示すような光半導体電極を作製した。図6に示す光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITO層3、酸化チタン被覆層4、及び、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記1-48で表される化合物）による化学吸着膜5、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VII-7で表される化合物）による色素膜6をこの順に積層してなり、これらの積層面の端部及びリード線8との接続部は固着剤7としてのエポキシ樹脂で被覆され、固着されている。

【0090】ー光電変換装置の作製ー

図7に示すように、上記のように作製した光半導体電極1と、対向電極9として選択した白金電極と、参照電極10として選択した飽和カルメル電極とを透明なガラスセル13中の電解質溶液11に浸漬し、各々の電極を、接続手段としてリード線8を用いてポテンショスタット12に接続して、光電変換装置を作製した。前記電解質溶液11としては、0.1M硫酸ナトリウム／0.02Mヨウ化カリウム水溶液を用いた。なお、各々の電極にはリード線8が接続されており、通電可能になっている。リード線8は、ガラス管内に収容されている。また、この光電変換装置には、参照電極10として飽和カロメル電極が通電可能に装備されている。以上により光電変換装置を作製した。

【0091】ー光電変換反応ー

以上により得られた光電変換装置において、前記光半導体電極の電位が前記参照電極に対して0Vになるように保持して白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lux）又は550nmの単色光（1mW/cm²）を前記光半導体電極の裏側より照射した。この時

生じた光電変換反応による光電流の値をポテンシオスタットにより測定した。その測定結果を表10に示した。

【0092】（実施例2）実施例1において、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VIII-7で表される化合物）を、4-カルボキシ-2'，4'，5'，7'-テトラヨードフルオレセイン（前記VI-8で表される化合物）に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0093】（実施例3）実施例1において、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VIII-7で表される化合物）を、ローダミン6G（前記VII-7で表される化合物）に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0094】（実施例4）実施例1において、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VIII-7で表される化合物）を、ビス（2，2'-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジクロリド（前記IX-5で表される化合物）に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0095】（実施例5）実施例1において、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VIII-7で表される化合物）を、前記X-1で表わされる化合物のテトラ（n-ブチル）アンモニウム塩に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0096】（実施例6）実施例1において、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VIII-7で表される化合物）を、（テトラカルボキシフタロシアニート）ニッケル（II）（前記XI-10で表される化合物）に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0097】（実施例7）実施例1において、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VIII-7で表される化合物）を、meso-ポルフィリン-4，4'，4''，

4'''-テトラ安息香酸（前記XII-1で表される化合物）に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0098】（実施例8）実施例1において、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VIII-7で表される化合物）を、（4，4'，4''，4'''-テトラピリジル）-meso-ポルフィリン（前記XII-6で表される化合物）に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0099】（実施例9）実施例1において、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記VIII-7で表される化合物）を、N，N'-ビス（2'-カルボキシエチル）-3，4，9，10-ペリレン-1，8-テトラカルボン酸ジイミド（前記XIII-2で表される化合物）のテトラ（n-ブチル）アンモニウム塩に代えた外は、実施例1と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表10に示した。

【0100】（実施例10）実施例1において、4-（プロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記I-48で表わされる化合物）を、イソシアン酸2-クロロエチル（前記II-1で表わされる化合物）に、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（I）ジチオシアナート（前記VIII-7で表わされる化合物）を、ローダミン6G（前記VII-7で表わされる化合物）に代えた外は、実施例1と同様にして光半導体電極および光電変換装置を作製し、光電流の値を測定した。その測定結果を表10に示した。

【0101】（実施例11）実施例1において、4-（プロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記I-48で表わされる化合物）を、イソシアン酸2-クロロエチル（前記II-1で表わされる化合物）に、ビス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（I）ジチオシアナート（前記VIII-7で表わされる化合物）を、N，N'-ビス（6'-アミノヘキシル）-3，4，9，10-ペリレン-1，8-テトラカルボン酸ジイミド（前記XIII-8で表わされる化合物）に代えた外は、実施例1と同様にして光半導体電極および光電変換装置を作製し、光電流の値を測定した。その測定結果を表10に示した。

【0102】（比較例1）実施例1において、4-（プロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記I-48で表わされる化合物）を用いず、前記酸化チタン被覆層上に色素化合物を結合させなかった外は、実施例1と同様にし

て、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表 10 に示した。

【0103】（比較例 2）実施例 1 において、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記 1-48 で表される化合物）による化学吸着膜を形成しなかった外は、実施例 1 と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表 10 に示した。

【0104】（比較例 3）実施例 1 において、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリド（前記 1-48 で表される化合物）を γ -アミノプロピルトリエトキシシランに代えた外は実施例 1 と同様にして、光半導体電極、光電変換装置をそれぞれ作製し、光電変換反応を生じさせて光電流の測定を行った。その測定結果を表 10 に示した。

【0105】

【表 10】

	初 期		白色光連続照射（1h）後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例 1	18.7 μ A	1.8 μ A	17.5 μ A	1.6 μ A
実施例 2	13.1 μ A	1.1 μ A	11.7 μ A	1.0 μ A
実施例 3	5.8 μ A	0.5 μ A	4.6 μ A	0.4 μ A
実施例 4	10.7 μ A	0.9 μ A	9.1 μ A	0.7 μ A
実施例 5	16.8 μ A	1.4 μ A	14.2 μ A	1.2 μ A
実施例 6	3.3 μ A	0.3 μ A	2.8 μ A	0.3 μ A
実施例 7	5.0 μ A	0.3 μ A	3.9 μ A	0.2 μ A
実施例 8	4.3 μ A	0.3 μ A	3.1 μ A	0.2 μ A
実施例 9	5.9 μ A	0.6 μ A	4.9 μ A	0.5 μ A
実施例 10	5.1 μ A	0.4 μ A	4.0 μ A	0.4 μ A
実施例 11	4.5 μ A	0.5 μ A	3.1 μ A	0.4 μ A
比較例 1	3.0 μ A	0.0 μ A	3.0 μ A	0.0 μ A
比較例 2	12.2 μ A	1.5 μ A	3.2 μ A	0.1 μ A
比較例 3	5.2 μ A	0.4 μ A	1.1 μ A	0.1 μ A

【0106】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができる。また、本発明によると、太陽光を効率的に利用可能でかつ光電変換効率、安定性、耐久性等に優れ、低コストで実施し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、半導体の基材表面に化学吸着膜が形成された状態の一例を説明するための概念図である。

【図 2】図 2 は、半導体の基材としての ITO/ガラス基材の表面に形成された酸化チタン被覆層上に、4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリドを結合させた後の、当該半導体の基材表面の X 線光電子スペクトルのデータである。

【図 3】図 3 は、半導体の基材表面に化学吸着膜を介して色素化合物が固定された状態の一例を説明するための概念図である。

【図 4】図 4 は、酸化チタン被覆層上に結合させた 4-（ブロモメチル）ベンゾイルクロリドの表面に、更にビ

ス（2，2-ビピリジン-4，4'-ジカルボン酸）ルテニウム（II）ジチオシアナート（前記 VII-7 で表される化合物）を結合させた、当該半導体の基材表面の X 線光電子スペクトルのデータである。

【図 5】図 5 は、実施例 1 における光半導体電極の紫外可視吸収スペクトルのデータである。

【図 6】図 6 は、実施例 1 における光半導体電極の断面概略説明図である。

【図 7】図 7 は、実施例 1 における光電変換装置の概略説明図である。

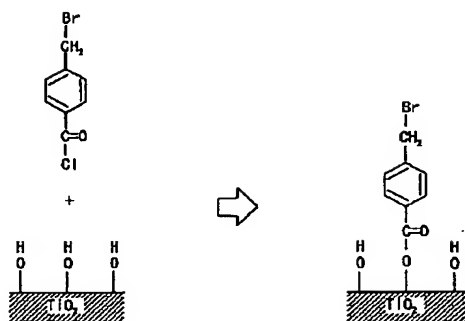
【符号の説明】

- 1 光半導体電極
- 2 ガラス基材
- 3 ITO 層
- 4 酸化チタン被覆層
- 5 化学吸着膜
- 6 色素膜
- 7 固着剤
- 8 リード線
- 9 対向電極

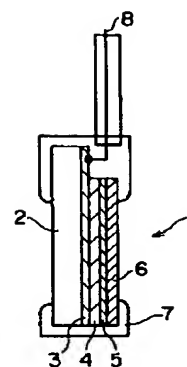
10 参照電極
11 電解質溶液

12 ポテンシオスタット
13 ガラスセル

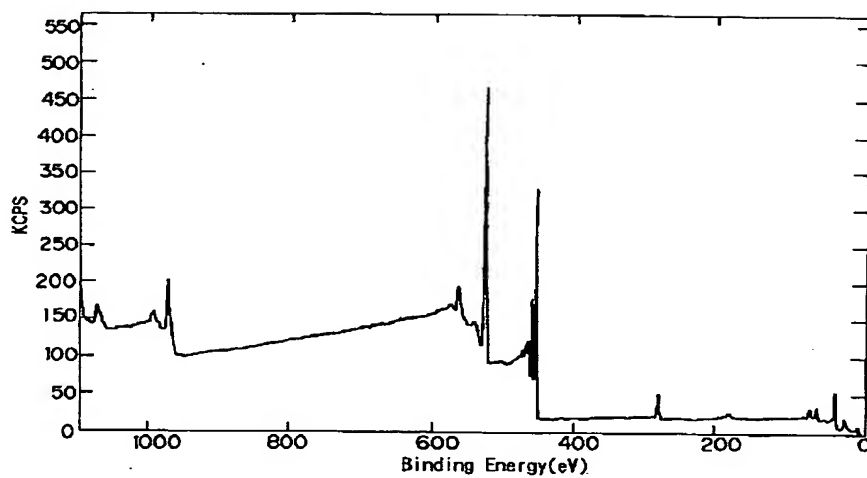
【図1】



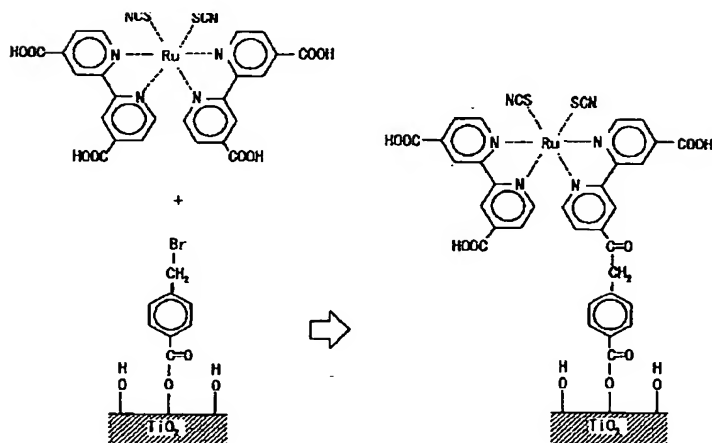
【図6】



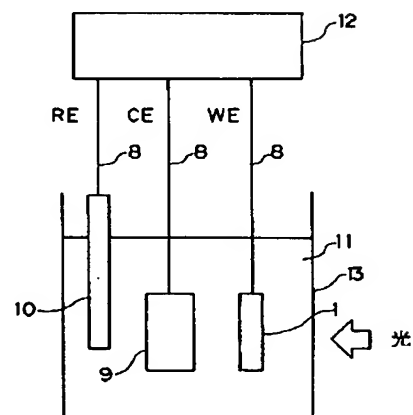
【図2】



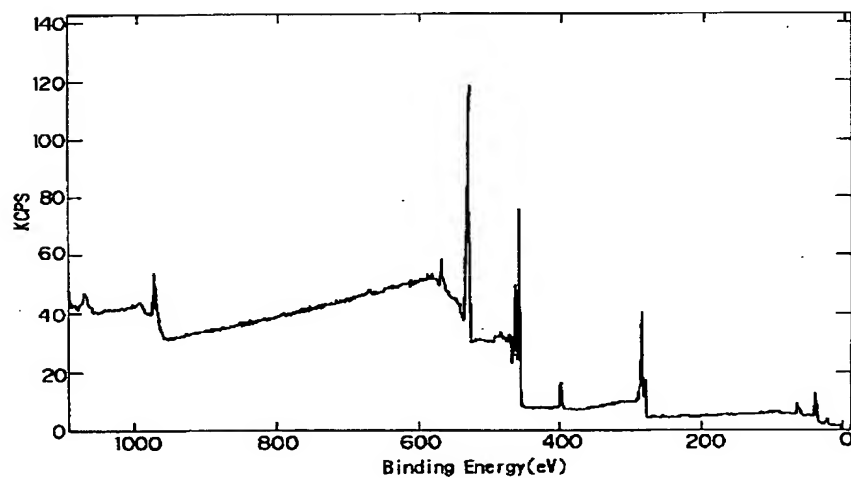
【図3】



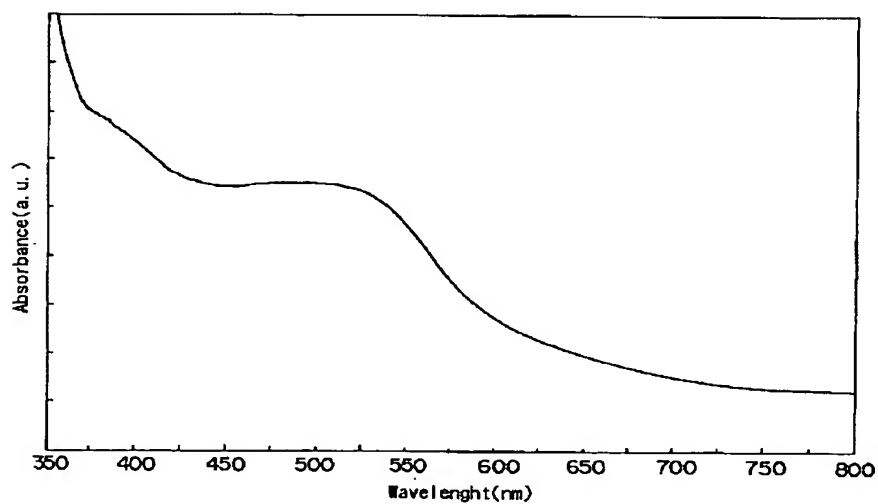
【図7】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 英一
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 小野 好之
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14
5H032 AA06 AS16 BB05 EE16 EE20
HH00